MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-Zürich • E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia • V. A. ALUISE-Delaware • W. G. BATT-Newark, Del. • G. BECK-Bern R. BELCHER-Birmingham • G. BERTRAND-Paris • J. H. DE BOER-Delft • M. BOETIUS-Dresden • E. R. CALEY-Columbus • M. CEFOLA-New York • G. CHARLOT-Paris N. D. CHERONIS-Chicago • CH. CIMERMAN-Haifa • L. C. CRAIG-New York • W. R. CROWELL-Los Angeles • G. DENIGES-Bordeaux • H. J. DEUTICKE-Göttingen • C. DUVAL-Paris A. ELEK-Los Angeles • H. v. EULER-Stockholm • J. F. FLAGG-Schenectady • H. A. FREDIANI-Rahway • M. F. FURTER-Nutley • W. GEILMANN-Hannover • A. O. GETTLER-New York J. GILLIS-Gent • E. GLEDITSCH-Blindern • G. GORBACH-Graz • H. HOLTER-Kopenhagen E. W. D. HUFFMAN-Denver • A.-G. HYBBINETTE-Skelleftehamn • G. INGRAM-Maidenhead • E. KAHANE-Paris • W. KIRSTEN-Uppsala • J. A. KUCK-New York A. LACOURT-Bruxelles • H. LEVIN-Beacon • K. LINDERSTRØM-LANG-Kopenhagen A. J. LLACER-Rosario • J. MATTHEWS-Wolverton • W. C. McCRONE-Chicago • J. A. MEANS-Brooklyn • R. F. MILTON-London • R. H. MÜLLER-New York • J. B. NIEDERL-New York C. J. VAN NIEUWENBURG-Delft • R. E. OESPER-Cincinnati • F. PAVELKA-Firenze M. E. POZZI-ESCOT-Lima/Peru • J. R. RACHELE-New York • J. B. RATHER-Brooklyn C. J. RODDEN-New Brunswick • L. ROSENTHALER-Istanbul • H. ROTH-Limburgerhof J. B. SANDELL-Minnesota • W. I. SASCHEK-Chicago • E. SCHULEK-Budapest • G.-M. SCHWAB-Athen • J. SENDROY-Bethesda • S. SIGGIA-Easton, Pa. • D. D. VAN SLYKE-Upton A. E. SOBEL-Brooklyn • J. A. SOZZI-Buenos Aires • A. STEYERMARK-Nutley N. STRAFFORD-Manchester • A. L. THOMPSON-Montreal • A. TISELIUS-Uppsala J. UNTERZAUCHER-Leverkusen • W. A. WATERS-Oxford • P.-E. WENGER-Genève P. W. WEST-Baton Rouge • H. H. WILLARD-Ann Arbor • M. L. WILLARD-State College C. L. WILSON-Belfast • L. K. YANOWSKI-New York • J. H. YOE-Virginia • K. ZIEGLER-Mülheim/Ruhr • W. ZIMMERMANN-Melbourne

HERAUSGEGEBEN VON

A. A. BENEDETTI-PICHLER, NEW YORK — G. BLIX, UPPSALA — F. FEIGL, RIO DE JANEIRO — J. HEYROVSKÝ, PRAHA

H. LIEB, GRAZ — F. SCHNEIDER, NEW YORK — R. STREBINGER, WIEN

SCHRIFTLEITUNG

M. K. ZACHERL, WIEN

BAND XXXV, VIERTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 75 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 18. OKTOBER 1950

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1950

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Manuskripte aus den Vereinigten Staaten von Amerika und aus Canada sind zu senden an:

Prof. Dr. A. A. Benedetti-Pichler, Queens College, Flushing, N. Y., USA.

Manuskripte aus allen anderen Ländern sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie", Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien I, Mölkerbastei 5, Österreich.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die ausländischen Autoren werden im Interesse rascher Veröffentlichung gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte Flugpostpapier zu verwenden und eine Abschrift bei sich zu behalten, um die Rücksendung des Originals mit den Fahnen vermeiden zu können. Den Manuskripten soll eine

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXV. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Feuer, I. Improvements in the Radioactive Electronic Microbalance 419

Thornton Jr., W. M. Verification of the Rider Indications on an Assay Balance 431

Cefola, M., W. S. Andrus, B. R. Miccioli and **L. K. Yanowski.** A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA" 439

West, Ph. W. and **Louis J. Conrad.** Detection of Vanadium by Means of Spot Tests 443

Dupuis, Thérèse (née **Duval**). Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique 449

Kainz, G. Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß 466

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. II. 473

Dupuis, Thérèse (née **Duval**). Sur la précipitation et le dosage du Béryllium à l'état d'oxyde 477

Deibner, L. Un nouveau procédé de submicrodosage iodométrique du Fer, son application aux substances minérales ou organiques et, en particulier, aux Vins, aux Moûts de Raisin et aux Jus de Fruits 488

Calzolari, C. Amperometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Dimethyldithiohydantoin und Kupferionen 516

Gottlieb, A. und **F. Hecht.** Kolorimetrische Bestimmung von Chrom in Gläsern 523

Barber, H. und **D. Ali.** Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol 542

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Polytechnical Consultants, New York 63, N. Y.

Improvements in the Radioactive Electronic Microbalance.

By

Irving Feuer*.

With 6 figures.

(Received February 6, 1950.)

A brief description of the original radioactive electronic microbalance is given as a preliminary to the discussion of the changes made since the publication of the first description of the instrument[1].

The principle of the radioactive electronic microbalance is essentially the translation of the displacement of the point of rest into a minute, readable electric current. An alpha radiating foil is mounted on the left arm of the beam. This radioactive foil ionizes an open air ionization chamber which is coupled to a battery-powered, direct current amplifier. The ionization current produced in the differential chamber is directly proportional to the displacement of the position of rest of the beam, which is in turn proportional to the weight causing the displacement. The amplified current is observed on the scale of a zero-centered galvanometer which indicates both the direction and the magnitude in microgram units of the displacing weight. Since the sensitivity of the galvanometer may be adjusted by a variable shunt, one may readily change the overall sensitivity of the balance at any point in the weighing procedure.

The more important features of the balance were the following: (1) high sensitivity of 1 γ per millimeter deflection of the galvanometer spot — as compared with present day microchemical balances — while operating at relatively low mechanical sensitivities of 0,1 mm to 5,5 mm displacement of the tip of the pointer of 150-mm length per 1-mg weight; (2) external control of the overall sensitivity; (3) minimum change of

* Present address, Polytechnical Consultants, 425 W. 263rd Street, New York 63, N. Y.

sensitivity with load because of working with small mechanical displacements; (4) direct and instantaneous observation of small changes of equilibrium of the damped balance.

The balance proved highly sensitive to tilt and to compressions and distortions of the materials of the balance case, the table, and the floor. These factors produce a drift of the zero point when the balance is operating with small mechanical displacements. In order to obtain the optimum overall characteristics desirable in a commercial microbalance, the instrument was adjusted to give at the tip of a pointer of 200-mm length a rest point displacement of 0,7 mm to 1,6 mm per milligram.

Description of the Balance.

In describing the radioactive electronic microbalance one may distinguish between three sections: the mechanical portion consisting of the parts and accessories of the customary analytical balance; the electronic portion which consists of the direct current amplifier, galvanometer reading device, and the power supply; and the electromechanical coupling portion which consists of the ionization chamber, its controls, and the radioactive foil.

Fig. 1 shows a front view of the balance, in which the mechanical parts are indicated by letters of the alphabet and the electro-mechanical and electronic parts are numbered.

In the mechanical part, the following features of the original electronic microbalance are retained in the present model. To minimize displacement of the parts in arresting and releasing, the arresting arms are given a front-to-back arc motion. The stirrup arrest A, which operates simultaneously with the pan arrest, is out of phase with the beam arrest B. Agate grooves and glass points are used for the beam arrests, and metal grooves and glass points serve for the three-point stirrup arrests. Rounded flexible metal discs are used for the pan arrests.

The pointer C which was originally on the right-hand side of an asymmetrical beam is now centrally located and has a length of 200 mm. In place of the usual rider carrier, the carrier D is used with a mirror set at 45° over the carrier in order to observe the placement of the rider and hence minimize horizontal rider displacement errors. The beam is graduated in 50 γ intervals, the total range from end to end being 2 mg. Double magnetic damping E is now used to provide a symmetrical system. A fractional weighing system F of the "typewriter" type G has been added permitting operation of the microbalance from 81 mg without opening the case, thereby accelerating weighing procedures. The usual glass base plate has been changed to aluminum H in order to secure the beam and ionization chamber supporting columns rigidly

without danger of breakage, thereby reducing compression distortions when adjusting the ionization chamber zero. The handle *1* operates a slow motion chain and sprocket drive which in turn operates the double eccentric of the arrestment system. In order to reduce shift of the balance zero, lock nuts *J* are now used to tighten the balance level adjustment screws which are set upon brass feet *K*.

The radioactive foil *1* which is mounted on the left arm of the 400 mm beam (dimensional details shown in Fig. 3) irradiates a parallel 3-plate, open air differential ionization chamber *2* (dimensional details shown in

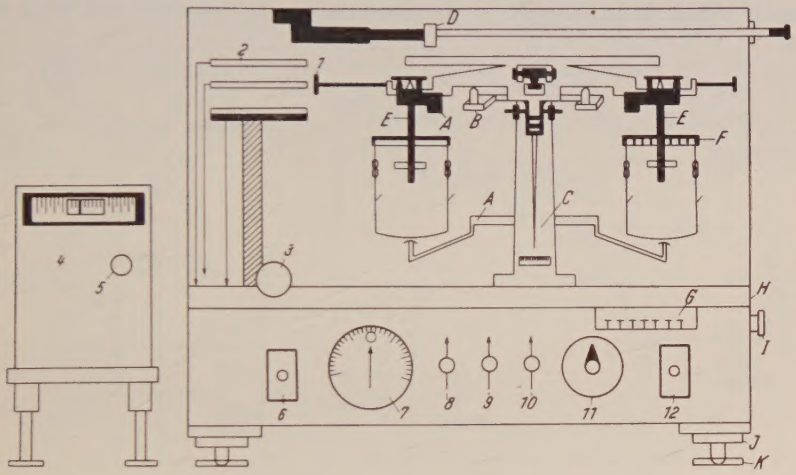


Fig. 1.

Fig. 4) mounted on base with a fine worm gear, vertical adjustment controlled by wheel *3* to 0,5 μ linear displacement. The chamber is set at an indicated predetermined horizontal position so that the center plate is about 1,5 mm from the center of the radium foil when the balance pointer is at zero on the pointer scale. The entire ionization chamber system is now fastened solidly to the base plate *H* thereby reducing compression distortions when adjusting the electro-mechanical zero. The reading system *4* has been improved through the utilization of a new type of galvanometer which has an external zero adjustment *5* and a double range of sensitivities equivalent to a scale range of 55-0-55 and 550-0-550 mm. This double sensitivity arrangement facilitates the rapid direct placement of the 1-mg rider in the proper notch of the microbalance beam.

The electronic circuit depicted in Fig. 2 is essentially identical to the one used originally.[2] Modifications have been made primarily in the

types of parts employed. Instead of the selector and toggle switch system which produced mechanical displacements when shifting positions, a more stable electro-mechanical arrangement was adopted. The fine lever-type ionization and galvanometer switches *6* and *12* (Fig. 1) are so arranged as to produce a minimum horizontal displacement when operating. As difficulty was experienced in reading a fine meter not at eye level, a single microammeter *7* mounted on the panel is now used for plate current readings and as a rough null-point meter in place of the two reading devices originally employed. The galvanometer formerly on the panel board has been replaced by the separate spotlight galvanometer which is adjustable on its platform to the required eye level and

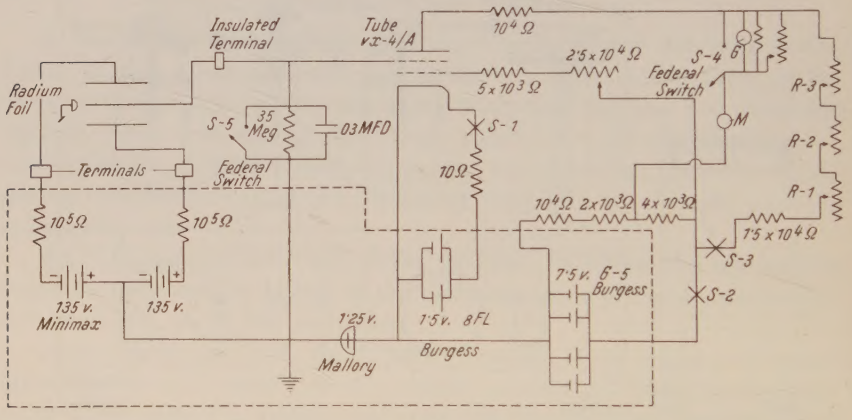


Fig. 2.

angle. Combination individual switches, *8*, *9*, and *10* (in Fig. 2: *S—1*, *S—2*, and *S—3*) coupled with variable resistors, *8*, *9*, and *10* (in Fig. 2: *R—1*, *R—2*, and *R—3*) are utilized instead of the selector system previously employed. As these switches are not turned off during operation, there are no mechanical distortions produced when operating only the resistor portion of the controls. A fine variable galvanometer shunt *11* (value depends on internal resistance of the galvanometer) is now employed with a calibrated dial plate so that one may readily calibrate a rider displacement of $50\,\gamma$.

Thus we may visualize the overall interrelationship of the various portions. The functioning as a unit will be described in the operation section.

As it was desired to produce a radioactive electronic microbalance operating with a sensitivity of $1\,\gamma$ (0,7 to 1,6 μ displacement of the radioactive indicator at 200 mm from the center knife edge) appropriate

changes were made in the electronic circuit, Fig. 2. This is essentially a single, conventional electrometer tube circuit utilizing a Victoreen VX-41A electrometer tube. The grid input resistor for operation at above values was fixed at 35 Megohms and the appropriate parallel capacitance was added in order to reduce (integrate) fluctuations. As the distance between the electrodes was decreased to 11 mm the ionization chamber voltage was increased to 135 volts for each chamber in order to obtain an increase in the ionization current. The other batteries (values indicated in Fig. 2) were changed to obtain a power supply which would operate continuously for 1 year. However, it is also to be noted

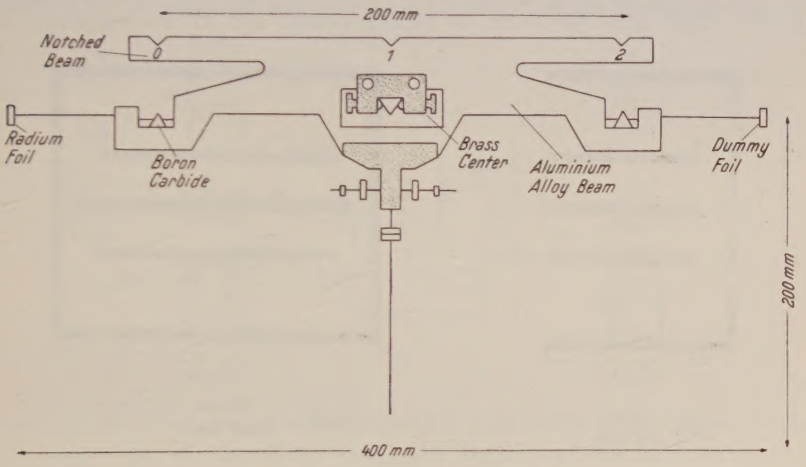


Fig. 3.

that the accelerator grid current may be increased by varying the variable resistor (inside balance case; not shown in Fig. 2) in the circuit thereby increasing the plate current which has been set at a predetermined value, generally 70 to 80 microamperes. The variable filament and plate resistors have been eliminated. The meter sensitivity of the galvanometer has been shunted down to a maximum sensitivity of 2×10^{-8} amperes. The dotted line in the circuit diagram indicates the separation of the amplifier portion (which is in the balance proper) from the power supply. The latter is outside the balance and generally put on the floor. Polyethylene insulated, silver contact connectors are utilized in the grid circuit. Two safety resistors (10^5 ohms each) are placed in the ionization chamber portion of the circuit to prevent accidental discharge of the batteries. The power supply is well shielded thermally (with crude mica) and electrically, as are all external leads. The remaining parts of the circuit are appropriately labeled and self-explanatory.

Operation of the Radioactive Microbalance.

The operation of the radioactive electronic microbalance depicted in Fig. 1 is as follows: The spotlight galvanometer is turned on and the zero is adjusted with control *5*. The balance proper is then set in operation. The filament switch *8* is turned on, rotating the knob 180° (sequence important). Switch *S—2*, (*9*, Fig. 1) is turned on and its knob is also rotated approximately 180°. The plate current which has been set at a predetermined value is observed on the microammeter. The compensation switch, *S—3* (10, Fig. 1) is then turned on and the microammeter is brought to zero by adjusting the coarse and medium controls *8* and *9*. The galvanometer shunt switch *12* is opened and the zero is now adjusted

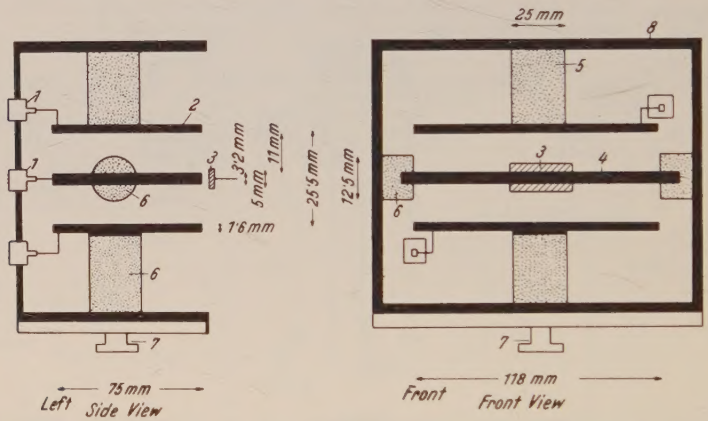


Fig. 4.

with the medium and fine compensation controls *9* and *10*, until the light indicator of the sensitive galvanometer is also at zero. The microbalance is then balanced mechanically by varying the adjustable nuts on the beam until the pointer is approximately at zero. The balance case is closed. The galvanometer shunt switch *12* is also closed and the ionization switch *6* is carefully depressed thereby coupling the ionization chambers with amplifier portion of the electronic system. The shift of the microammeter is observed and if the meter displacement is large, the ionization chamber is adjusted vertically by means of wheel *3* until the meter reads approximately zero. The galvanometer shunt switch *12* is then opened and the zero is adjusted at the high galvanometer sensitivity (Note: instead of utilizing the panel microammeter for the centering of the electro-mechanical zero, the shunt switch may be left open and the rough sensitivity indicator of the galvanometer may be employed). The balance is now ready for calibration; the balance beam and pans are released and the 1-mg rider is shifted one notch along the beam, correspon-

ding to a change of 50 γ. The sensitivity is adjusted by means of variable shunt *11* to read 50 divisions for 50 γ, thereby obtaining an overall balance sensitivity of 1 γ equal to 1 division where 1 division is 1 mm on the electrical meter. After the sensitivity has been adjusted the beam is arrested and we are ready for a weighing.

A typical weighing would proceed as follows: The object to be weighed is placed on the left-hand pan of the sensitivity calibrated balance and the appropriate weights are placed on the right-hand pan until the 80-mg range is reached. The balance case is closed and the fractional weights are manipulated until within 1 mg of the weight of the object. The ionization and shunt switches are then opened and the reading of the coarse deflection of the galvanometer is observed: The rider is then

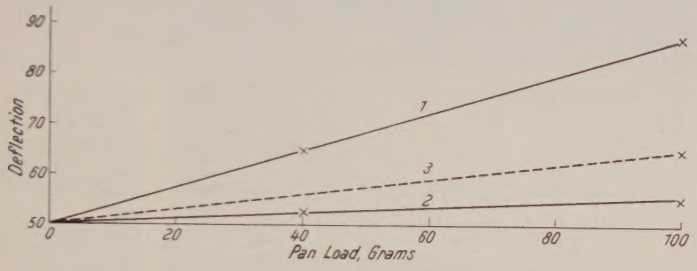


Fig. 5.

placed on the notch which will bring the fine indicator of the galvanometer into range; the galvanometer reading is taken and the balance arrested by turning handle *I* slowly. Releasing and arresting are repeated four times and the average of the observed points of rest is taken as the true reading. The average deviation of the mean of four observations in this microbalance was $\pm$ 1 γ. As this balance is magnetically damped, the readings may be performed rapidly. Series of measurements have shown it is advisable to follow this procecure as external conditions may vary. It is also a good practice to check the electrical zero compensation point at intervals.

Typical curves showing the variation of sensitivity with pan load at various mechanical sensitivities under constant knife-edge alignment is shown in Fig. 5. Curve *1* shows the performance of the microbalance at a mechanical sensitivity of 1 mg equals 5 mm for 200 mm pointer length; curve *2* shows performance at 1 mg equals 0,5 mm; and curve *3* shows performance at an intermediate mechanical sensitivity. Deflection sensitivity in microgram units is plotted against total load on both pans.

The operation of the microbalance at moderate pointer deflections is dictated by the fact that one is able to obtain optimum overall character-

istics: the reduction of compression distortion effects, increased mechanical control of the vertical ionization chamber zero adjuster, reduction of the radioactive source intensity, and a somewhat decreased change of sensitivity and period under increasing load. In view of the above operation the knife-edge alignment must be very precise in order to maintain a constant sensitivity and period. Note, however, the pointer motion is still sufficiently small to maintain the advantages of a microbalance with a low center of gravity at the beam.[1, 3, 4]

Improvements Incorporated in the Latest Model.

Many of the electrical and mechanical improvements constructed in this microbalance were solely concerned with increasing the reproducibility which was originally $\pm 5\,\gamma$ at a sensitivity of $1\,\gamma$ (non-conditioned room).

The increased reproducibility of this microbalance was partially accomplished by the following mechanical improvements, some of which will be described in detail:

1. Utilization of a beam with a length of 200 mm between end knife-edges and an overall length of 400 mm. The weight of this beam ranged between 80 and 130 grams and the thickness was $^1/_4$ inch (Fig. 3). Obviously the greater the distance between the end knife-edges the greater the arrestment reproducibility with the other factors remaining constant. In view of the experiments with this balance it seems possible to construct microbalance beams of 400 to 500 mm length and to further increase the reproducibility.

2. Similar reasoning applied to increasing rider reproducibility, hence the utilization of a 1-mg bar rider on a 200-mm rider scale having 41 notches, each interval corresponding to a 50 γ displacement. Note that the accuracy of the rider weight is important and "there is no practical gain in tolerance by diminishing the rider mass further".[5]

3. Use of lock nuts on the balance level screws to reduce rest point drifts due to balance level changes.

4. Metal base plate to solidify column fastenings to base plate without danger of breakage and to reduce zero point drifts due to tilt effects of loose fastenings.

5. Use of a reflex rider carrier arrangement with or without magnifier to insure better rider placement and hence avoid horizontal rider displacement errors.

6. Use of a fractional weighing system of the "typewriter" type to minimize handling of the smaller weights and to permit the balance to be closed during the last portion of the operation thus decreasing the time necessary for the final equilibrium readings.

7. Felt-lined window bottom to prevent air current leakages which produced rest point drifts.

8. Double magnetic damping is used to make the microbalance completely symmetrical. The side indicator was shifted for like reason as it is desired to minimize the effect of thermal expansions on zero-point drifts.

9. Slow motion chain and sprocket drive attached to a double eccentric arrestment to reduce displacements while operating the arrestment system.

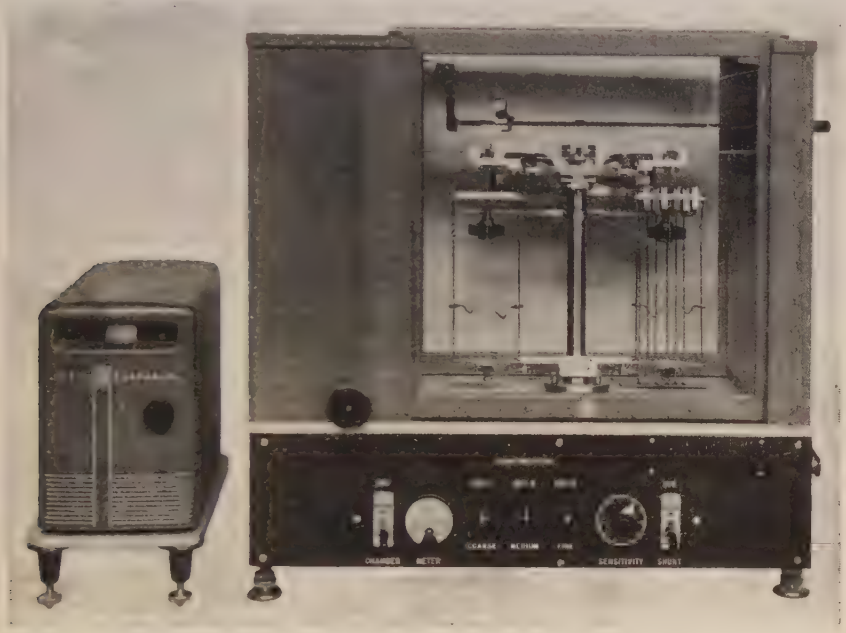


Fig. 6.

10. Utilization of boron carbide knife-edges and flats because of their high compressive strength and low friction coefficient.

Additional improvements in the reproducibility and reading of this microbalance were made by the following electrical and electro-mechanical changes:

1. Elimination of the rotating selector switch system so as to reduce the mechanical displacements which caused some of the balance zero displacements (described in previous section).

2. Substitution of the panel board galvanometer by a dual sensitivity spotlight galvanometer, the height and angle of which are adjustable to individual requirements. In view of the dual scale sensitivities it is possible to make 1-γ readings on the fine scale which has a range of $\pm$ 55 γ, and 10-γ readings on a rough scale which has a range of $\pm$ 550 γ (Scale length 110 mm; 1 division per mm).

3. The improvements made in the ionization chamber depicted in Fig. 4 were made by limiting the dimensions of the chamber to those set by the inside dimensions of the balance case. The parts of the chamber are as follows: the insulated polyethylene terminals *1*; the upper and lower ionization plates which are made of brass *2*; the radioactive foil *3* which is 5 mm high and 25 mm wide and which has a strength of 200 micro Curies; the center brass plate *4* which is 3,2 mm thick; the polystryene supporting posts *5* and *6*; the ionization chamber lock screw *7* for tightening the chamber to a predetermined horizontal position; and the aluminum case *8*.

In order to minimize the effect of the background fluctuation (current) the thickness of the center plate of the ionization chamber was increased to 3,2 mm so as to serve partially as a shield. The alternative solution of decreasing the height of the radioactive foil requires a more accurate symmetrical alignment of the foil and chamber, hence the former solution was preferred.

4. Reduction of the high grid resistance resistor to 35 megohms to conform to the small pointer deflection employed.

5. Reduction of the radioactive radium foil to 200 micro Curies intensity as a minimum of radiation is desirable.

Summary.

The specifications and performance data are given in tabular form in Table I.

Table I. Characteristics of the Radioactive Electronic Mikrobalance. Optimum Center of Gravity; 1 mg = 0,7 to 1,6 mm at 200 mm indicator distance.

Characteristics	Electrical	Mechanical
Sensitivity	$1{,}5 \times 10^{-11}$ ampere	0,7 to 1,6 γ
Period	2 to 4 seconds	10 to 40 seconds
Reproducibility	Good	$\pm$ 1 γ utilizing advocated procedure at 20 g pan load
Sensitivity change with load	.....	1 to 5% at 50 g pan load
Load capacity	.....	50 g. per pan
Damping	.....	Double magnetic
Stability	Good	Good
Humidity	No effect	.....
Temperature	No effect	.....

As a consequence of the results obtained with the radioactive electronic microbalance (Fig. 6) it may be stated that the construction of micro-

balances with long beams and minute pointer deflection to operate at the opposite end of the generally practiced pointer displacement ranges is obviously advantageous regardless of the type of detecting system (optical, capacitative, inductive etc.) utilized.

Acknowledgment.

The author expresses his appreciation to *J. E. Seederer*, Seederer-Kohlbusch Inc., Englewood, N. J., for the construction of the various unconventional balances desired; and to Seederer-Kohlbusch, Inc., Englewood, N. J., for the photograph of the radioactive electronic microbalance. He also wishes to thank the Canadian Radium & Uranium Corporation, New York, N. Y. for the preparation of the numerous radioactive foil sources required for the balance.

Zusammenfassung.

Die beschriebene Mikrowaage erlaubt Gewichtsbestimmungen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 1 γ bei 20 g Belastung. Der mit Lagern aus Borkarbid versehene Balken ist 20 cm lang und hat den Schwerpunkt verhältnismäßig niedrig eingestellt, so daß eine Mehrbelastung von 1 mg die Stellung der Spitze des 20 cm langen Zeigers nur um 0,7 bis 1,6 mm verlegt. Ein Stabreiter von 1 mg Gewicht gelangt zur Verwendung und das Reiterlineal ist in Intervallen von 0,05 mg gekerbt. Ferner ist Sorge getroffen, daß im ganzen 80 Milligramm mechanisch bei geschlossener Waage aufgelegt werden können. Die Schwingung der Waage ist elektromagnetisch gedämpft und der Ruhepunkt des Balkens wird unter Benutzung einer elektronischen Vorrichtung genau festgelegt. Hierzu befindet sich 10 cm von der linken Endschneide des Balkens und an diesem befestigt eine aktivierte Metallscheibe, die einen Strom von Alphateilchen gegen eine an der linken Seite des Waagegehäuses angebrachte Ionisationskammer sendet.

Die charakteristischen Eigenschaften der Waage sind in Tabelle I zusammengestellt. Zur guten Reproduzierbarkeit der Ablesungen tragen bei: die besonders konstruierte Arretiervorrichtung, die Ausführung der Grundplatte in Aluminium, die Verwendung von Gegenmuttern für die Festlegung der Stellschrauben der Füße des Gehäuses und die Anbringung eines Filzstreifens am unteren Rande des Vorderschiebers. Auch die elektrische Einrichtung wurde in verschiedenen Belangen gegenüber dem ursprünglichen Modell geändert.

Résumé.

La microbalance décrite permet des pesées avec une erreur moyenne de $\pm$ 1 γ pour une charge de 20 g. Le fléau, pourvu de supports de couteaux en carbure de bore, a 20 cm de long et son centre de gravité relativement bas de sorte que pour une surcharge de 1 mg, la pointe de l'aiguille longue de 20 cm ne se déplace que de 0,7 à 1,6 mm. On se sert d'un cavalier pesant 1 mg et la règle du cavalier porte des encoches séparées de 0,05 mg. On s'est arrangé pour qu'un poids global de 80 mg puisse être mis en charge automatiquement, la balance étant fermée. Les oscillations sont amorties électromagnétiquement et le zéro du fléau est déterminé avec précision par emploi d'un dispositif électronique. Pour cela, à 10 cm du couteau de gauche

et fixé au fléau se trouve un disque métallique recouvert de substance radioactive qui produit un flux de particules α dans une chambre d'ionisation fixée au côté gauche de la cage de la balance.

Les caractéristiques de celles-ci sont rassemblées dans le tableau I. Pour une bonne reproductibilité des lectures, on signale le dispositif de blocage particulièrement bien construit, l'introduction de la plate-forme de base en aluminium l'emploi d'écroux pour la fixation des vis de calage des pieds de la cage et l'aménagement d'une bande de feutre sous le bord inférieur de la vitre avant. Enfin, l'installation électrique a été modifiée en divers points par rapport au modèle original.

Literature.

[1] *I. Feuer*, Analyt. Chemistry **20**, 1231 (1948).

[2] *J. B. Hoag*, Electron and Nuclear Physics, D. Van Nostrand Co., New York, N. Y., 1938, p. 408—9.

[3] *W. W. Felgentraeger*, Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. 2nd ed., J. Springer, Berlin 1932, p. 117.

[4] *J. Walker*, Theorie and Use of the Physical Balance, Oxford University Press, London 1887, p. 14.

[5] *J. Kuck & E. J. Löwenstein*, J. Chem. Education **17**, 171 (1940).

The Chemistry Department of Loyola College, Baltimore, Maryland.

Verification of the Rider Indications on an Assay Balance.

By

William M. Thornton, Jr.

With 2 Figures.

(Received February 18, 1950.)

Introduction.

The rider is supposed to have been invented by *J. J. Berzelius*[21]. Such being the case, this useful appendage to weighing devices is at least a century old.

Despite the antiquity of the rider, it would seem that comparatively little has been written concerning the accuracy of its indications. But few authors of textbooks, or reference works, raise the slightest question regarding the reliability of the additive terms that are obtained with the rider, and those who see fit to discuss the issue do so rather incompletely[12, 22]. A few articles in the periodical literature[7, 14, 29] furnish some helpful advice, and *Pienkowsky*'s treatment of the "rider problem"[24, 25] is unusually thorough and satisfactory. Moreover, several microanalysts[9, 10, 17a, 30], have studied the rider, as employed on microchemical balances, with evident care. Of these, *Corner* and *Hunter*[9] have concluded that most of the probable error in microweighing is due to uncertainty in placing the rider.

Much ingenuity has been shown in designing novel arrangements for enhancing the exactness of the rider indications. Thus, in addition to the familiar notched beam, the contrivances advocated by *Sartorius*[4], *Manley*[18, 19], *Ramberg*[5, 17, 26, 27, 28], *Weber*[33], *Keller*[15], *Balderston*[6] and *Thompson*[31] are deserving of favorable mention.

So far as the present writer can ascertain, there is as yet no published attempt to validate the rider readings on an assay balance.

Plan of Investigation.

The error ensuing from the application of a rider is a composite quantity; it is made up of three components. The relation may be expressed tersely by the following equation:

$$E = A + B + C,$$

where E denotes the aggregate error, A the error arising from faulty subdivision of the lever-arm, B the difference between the actual mass and the nominal value of the rider, and C the error of placement. However, in the performance of a weighing, these components must needs blend together to give the composite error; consequently it was thought best to compare each rider, *in situ*, with small weights of suitable magnitude placed on the nearer scale-pan (substitutional weighing).

Description of Balance.

The experiments were performed with a *Thompson* assay balance (Style No. 5, somewhat modified). This instrument[31] is equipped with a beam of the trellis form, and the needle extends upward. The effective length of the beam—that is, the distance between the two terminal

Fig. 1. Topmost Bar of Beam to Thompson Assay Balance: Style 5, No. 3924.

knife-edges—is 127 mm (5 inches), and its weight, with pointer attached, is 8,3 grams. The period of oscillation (pans empty) was determined in accordance with the instructions of *Morse*[22a] and found to be 0,110 minute. For the unloaded balance, the sensibility reciprocal[8] varied but slightly from 0,0185 mg per scale division on the index plate throughout a protracted period of time; and, under a burden of 1 gram, this relation increased to about 0,0195 mg. The ratio between the arms was computed from transpositional weighings with 1-grams pieces (initial weights

from assay sets) with the succeeding result: $R\ L = 1{,}00003$, where R and L denote the right and left lever-arms, respectively.

All knife-edges, and surfaces with which they make contact, are of agate. The fulcrum consists of two such knife-edges (front and rear), and each of these rocks upon its own bearing. The stirrups are

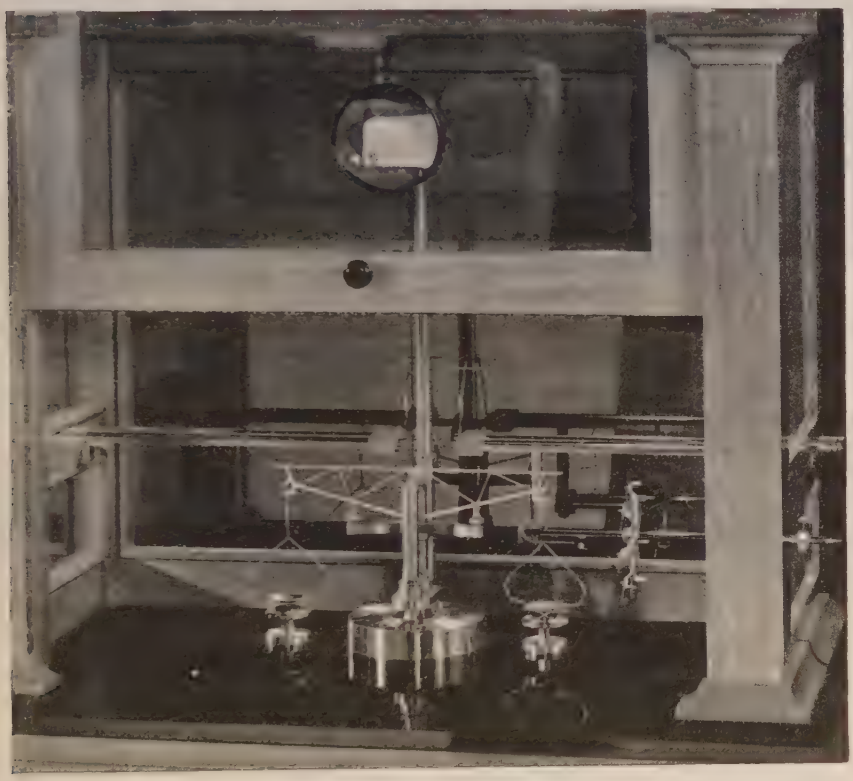


Fig. 2. Thompson Assay Balance: Style 5, No. 3924.

fitted with V-grooved or roof-shaped bearings, and these rest permanently on the terminal knives. Unfavorable comments regarding the latter contacts are not far to seek. But the present writer is strongly inclined to the belief that an exceedingly fine weighing device of low capacity (one or two grams) can be constructed with the aforesaid grooved bearings touching the end knife-edges.

The mechanism for releasing and arresting the beam is one of remarkable nicety. If the two sides are in equipoise, the moving parts may be liberated in such a way that the beam oscillates smoothly and the pointer traverses very small arcs—much less than $^1/_2$ division to

the left or right from its mid-position on the ivory scale. Obviously, a balance functioning in this manner is admirably suited to weighing by the method of short swings, which was discussed at length by *Wells*[34] some years ago, and brought into the foreground anew by *Kolthoff* and *Sandell*[16]. Furthermore, aperiodic weighing[11, 13] is also possible, even though there is no damping[23, 36], the time of waiting being about 3 minutes. (A small sand-glass, which may be verified by comparison with a stop-watch, will reveal to the operator his periods of inactivity.) The latter of these alternatives was adopted in the present work.

Each lineal graduation consists of a very narrow channel on the front side of the topmost bar of the beam. Therefore, the forward leg of a symmetrical rider inevitably falls into the said channel. In other words, this simple expedient virtually insures the correct position of the rider.

The lever-arms are divided into fifty parts, nominally equal, each part having a linear value of 1,27 mm. Consequently, with a rider whose mass is 0,5 mg, the interval of 1,27 mm corresponds to 0,01 mg. Accordingly, weighings dependable to the nearest 0,01 mg may be executed by shifting the rider.

Figures for the third decimal place are obtained best by noting the displacement of the point of rest and then multiplying this angular magnitude by the sensibility reciprocal. Incidentally, this last term may be either additive or subtractive.

Finally, there is a multiple rider carrier on the right side of the balance. This attachment operates after the manner of a Ferris wheel (see Figure 2). Seven rider-weights are supported, severally, by the spokes. These weights range from 1 mg to 30 mg, inclusive, and they conform to the 1-2-3-5 numerical sequence—so popular nowadays. With this contrivance, one may place upon a slender cross-bar joined to the right-hand hanger any number of milligrams up to, and including, 71 mg without raising the sash.

Performance of Experiments.

Two half-milligram weights of aluminum were procured at the outset; and, happily, these pieces were certified by the National Bureau of Standards under Class M[1, 3] to agree with their nominal values. More specifically, $(0{,}5\ \text{mg})_1 = 0{,}500$ mg, and $(0{,}5\ \text{mg})_2 = 0{,}500$ mg.

The test was begun by placing one of the half-milligrams on the left-hand scale-pan and counterbalancing it with the right-hand rider; whereupon the rest-point was observed. The little weight was then removed from the pan, and the left rider was set upon the 0,5-mg mark (just over the left terminal knife-edge); the rest-point was taken again.

The left rider was lifted, the standard was replaced on the same pan, and, finally, the rest-point was noted for the third time. No difference of resting point could be detected in the three trials. An exactly analogous experiment was made with the right-hand rider on the right side of the beam, and the outcome was identical with that of the preceding. Unless some extraordinary compensations took place, it is reasonable to believe that the components of the rider error at the ends of the respective lever-arms are too small to be significant.

The lever-arm was next divided mentally into five segments of 12,7 mm, each comprising two of the major subdivisions of the beam, and corresponding, presumably, to 0,1 mg (see Figure 1). In terms of the graduation numbers, the segments employed were 0 to 2, 2 to 4, 4 to 6, 6 to 8, and 8 to 10. A tiny weight, fashioned from slender aluminum wire, and purported to have a mass of 0,1 mg, was used as the medium of comparison. By a series of substitutional weighings (see above), provisional values for the 0,1-mg weight were deduced from the rider indications for the successive segments. Inasmuch as the respective values for the four succeeding intervals may be expressed in terms of the first, it is a simple matter to calculate these values severally by the "method of multiplication"[35]. All results are set forth in Table I.

Table I. Verification of Rider Indications.

Numerical intervals on beam	Mass deduced for 0,1-mg wt. mg	Rider indications (calc.) mg	Same (after rounding off) mg
	Part I. Left Lever-Arm		
0–2	0,102	0,0998	0,100
2–4	0,102	0,0998	0,100
4–6	0,103	0,1008	0,101
6–8	0,102	0,0998	0,100
8–10	0,102	0,0998	0,100
	Part II. Right Lever-Arm		
0–2	0,102	0,0998	0,100
2–4	0,103	0,1008	0,101
4–6	0,102	0,0998	0,100
6–8	0,102	0,0998	0,100
8–10	0,102	0,0998	0,100

The algebraic procedure (for the left side only) follows:

Let x_1 denote the mass corresponding to the first interval (0–2), let x_2 denote the mass corresponding to the second interval (2–4), ...,

and let x_5 denote the mass corresponding to the fifth interval (8–10).

The data of Table I, 2nd column, give rise to equations (1) to (5), inclusive.

$$x_1 = x_1, \tag{1}$$
$$x_2 = x_1, \tag{2}$$
$$x_3 = x_1 + 0{,}001, \tag{3}$$
$$x_4 = x_1, \tag{4}$$
$$x_5 = x_1. \tag{5}$$

Adding these five equations together,

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 5\,x_1 + 0{,}001,$$

or

$$\Sigma(0{,}5\text{ mg}) = 5\,x_1 + 0{,}001, \tag{6}$$

But the value $\Sigma(0{,}5$ mg) has been determined; hence equation (6) may be written thus:

$$0{,}500 = 5\,x_1 + 0{,}001.$$
$$\text{Solving, } x_1 = 0{,}0998 \text{ mg.}$$

It may be objected that the data of Table I are not altogether rigorous, because the sensitivity—whence the sensibility reciprocal[8]—of the balance had been determined with riders whose indications were not then sufficiently well known. Accordingly, new diminutive weights, cut from aluminum foil and governmentally certified, were procured at this juncture[20]. The sensitivity was then redetermined by adding a 0,05-mg weight (= 0,051 mg) to either scale-pan[2, 32], the resulting deflection being of convenient magnitude. As the new sensibility reciprocal turned out to be in very satisfactory agreement with the old, the findings of Table I were adjudged valid.

In constructing an assay balance of the "inverted" type, the manufacturer does not customarily mark the zero on the beam, nor does he graduate the first major interval (0 to 1) in detail. In order that the entire 0,5 mg may be obtained by means of the riders, they are placed on the graduations 1 (left) and 1 (right), respectively. From its initial position, either rider may be moved out as far as necessary, the limit being a point 6,35 mm (for a 5-inch beam) beyond the terminal knife. Evidently, then, the "quasi lever-arm" (1 to 11) is substituted for the "true lever-arm" (0 to 10); but, of course, the two linear values, and likewise the corresponding masses, should be identical.

Thus far, the *Thompson* balance has been used chiefly in connection with some studies (yet to be published) on the calibration of small weights, and not for the ordinary weighing of materials—gold and silver buttons, for example. In the former kind of work, it is expedient to maintain each rider at (or near to) the middle of its path[29], wherefrom it may be shifted appropriately. It seemed better, therefore, to consider the "true

lever-arm" here—largely because of its fundamental importance in the theory of the balance.

Conformably, the "quasi lever-arms" were examined in accordance with the same technique that had been followed previously in testing the "true lever-arms"; but there was no visible discrepancy on either side.

Clearly, this interval (1 to 11) may be divided into five segments, and each of these parts may be gauged in the manner already given.

Conclusions.

In the interpretation of the experimental data of Table I, common sense dictates that the rider indications, throughout the effective length of the beam, be accepted on the basis of their face values, and that no attempt be made to apply corrections. In different phraseology, such slight and infrequent departures from the nominal numbers, as do occur, may just as well be ascribed to observational uncertainty. Nevertheless, this method for verifying the readings—it is firmly believed—will serve as a model for investigating the rider *in situ* on almost any scientific balance. In case a sizable correction is required for a particular segment, as shown by the mean of several determinations, it is reasonable to suppose that intermediate values may be arrived at, with adequate exactness, through interpolation.

Zusammenfassung.

Probierwaagen für Edelmetalle werden in den Vereinigten Staaten für Belastungen von 2 oder 5 g erzeugt. Die Probierwaage von *Thompson* wird eingehend beschrieben. Sie benutzt zwei Reiter von je 0,5 mg Gewicht. Eine sorgfältige Prüfung der Reitereinrichtung zeigte, daß die Gewichtsanzeige durch die Reiter höchstens einen Fehler von 1 γ verursacht. Die Ruhelage des Zeigers wurde nach einer Wartezeit von 3 Minuten abgelesen und die Ruhelagen konnten, falls die Temperatur des Waagezimmers ziemlich hoch war, immer wieder genau reproduziert werden.

Résumé.

Les balances d'essayeurs pour les métaux rares sont fabriquées aux USA pour des charges de 2 ou 5 g. La balance d'essai de *Thompson* est décrite en détail. Elle utilise deux cavaliers pesant chacun 0,5 mg. Un examen soigne de l'installation des cavaliers a montré que l'indication de poids par leur intermédiaire, produit au maximum, une erreur de 1 γ. La position de repos de l'aiguille était lue après une durée de 3 minutes et dans le cas où la température ambiante était assez élevée, le zéro se montrait reproductible avec une bonne précision.

Literature.

[1] *Anonymous*, Bur. Standards, Circ. **3**, 89 pp. (1918).
[2] *Ibid.*, p. 32.
[3] *Anonymous*, Bur. Standards, Test-Fee Schedule **225**, 2 pp. (Aug. 1, 1932).
[4] *Anonymous*, Z. angew. Chem. **37**, 861 (1924).

[5] Association of Scientific Apparatus Makers, U. S. A., Ind. Engng. Chem. **17**, 1014 (1925).

[6] *L. Balderston*, J. Amer. Leather Chemists Assoc. **18**, 188 (1923).

[7] *E. Blade*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 499 (1939).

[8] *C. A. Briggs* and *E. D. Gordon*, Bur. Standards, Tech. Paper **208**, 186 (1922).

[9] *Mary Corner* and *H. Hunter*, Analyst **66**, 149 (1941).

[10] *A. H. Corwin*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 258 (1944).

[11] *P. Curie*, C. r. acad. sci., Paris **108**, 663 (1889).

[12] *H. A. Fales* and *F. Kenny*, Inorganic Quantitative Analysis, D. Appleton-Century Company, New York, N. Y., 1939, p. 93.

[13] *J. Gattoni* (to Seederer-Kohlbusch, Inc.), U. S. Patent 1900641 (Mar. 7, 1933).

[14] *F. H. Hurley, Jr.*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 239 (1937).

[15] G. P. Keller Manufacturing Co., Salt Lake City, Utah, circular letter, April 18, 1933.

[16] *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, The Macmillan Company, New York, N. Y., 1936, p. 200.

[17] *J. Kuck* and *E. Loewenstein*, J. Chem. Education **17**, 171 (1940).

[17a] *J. Lindner*, Mikrochem. **34**, 67 (1948).

[18] *J. J. Manley*, Proceed. Phys. Soc. London **39**, 444 (1927).

[19] *Ibid*, **57**, 136 (1945).

[20] Through the courteous co-operation of Mr. *L. B. Macurdy*, of the National Bureau of Standards, Aug. 9, 1946.

[21] *J. W. Mellor*, A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, Charles Griffin and Company, London, 1913, p. 3.

[22] *Ibid.*, p. 18.

[22a] *H. N. Morse*, Exercises in Quantitative Chemistry, Ginn and Company, Boston, 1905, p. 10.

[23] *G. A. Owen*, A Treatise on Weighing Machines, 2nd ed., Charles Griffin and Company, London, 1937, p. 24.

[24] *A. T. Pienkowsky*, Bur. Standards, Sci. Paper **527**, 65 (1926).

[25] *A. T. Pienkowsky*, Bur. Standards, Misc. Pub. **74**, 103 (1926).

[26] *L. Ramberg*, Svensk Kem. Tidskr. **41**, 106 (1929).

[27] *Ibid.* **44**, 188 (1932).

[28] *L. Ramberg*, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **11 A**, I, Nr. 7, pp. 1—24 Jan. 1933).

[29] *T. W. Richards*, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 144 (1900).

[30] *E. Schwarz-Bergkampf*, Z. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

[31] Thompson Balance Co., Denver, Colo., Catalogue **29**, p. 4. With the death of Mr. *F. W. Thompson* the Thompson Balance Co. ceased to exist. In the opinion of the author the assay balances of Mr. *W. Heusser* (Heusser Instrument Mfg. Co., Salt Lake City, Utah) and those of Mr. *A. W. Ainsworth* (Wm. Ainsworth & Sons, Inc., Denver, Colorado) are similar, in a general way, to the analogous instruments of the late Mr. *Thompson*.

[32] *W. M. Thornton, Jr.*, J. Chem. Education **14**, 270 (1937).

[33] *A. P. Weber*, Chem. Weekbl. **37**, 364 (1940).

[34] *H. L. Wells*, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 411 (1920).

[35] *H. Whiting*, Physical Measurements, John Wilson and Son, Cambridge, Mass., 1890–91, Part I, p. 38; Part III, p. 640.

[36] *H. H. Willard* and *N. H. Furman*, Elementary Quantitative Analysis, D. Van Nostrand Company, New York, N. Y., 1933, p. 35.

The Analytical Laboratories, Fordham University, New York, N. Y.

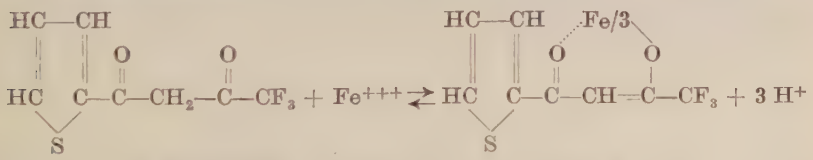
A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA".

By

Michael Cefola, Walter S. Andrus*, Bruno R. Miccioli, and Leo K. Yanowski.

(Received April 25, 1950.)

Many color tests for the qualitative detection of ferric iron have been reported. Of these, the most frequently used consist of reactions with ferrocyanide, α,α'-dipyridil, thiocyanate, and disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate[1]. With the preparation by *Reid* and *Calvin*[2] of some new β-diketones containing the trifluoromethyl group, a number of new chelate compounds have resulted. In particular 2-Thenoyltrifluoroacetone, or more commonly abbreviated TTA, has been shown to give a red coloration[2] with a solution of ferric iron as illustrated in the following reaction[3]:



or abbreviated, $3\,HKe + Fe^{+++} \rightleftarrows FeKe_3 + 3\,H^+$.

Thus, studies were undertaken to determine the possible usefulness of this new compound for the qualitative detection of iron. The results are herein described.

Method.

Detailed description of the preparation of this compound is given by *Reid* and *Calvin*[2]. A 0,5-molar solution in benzene was used as a reagent.

The iron solutions, for tests in the absence of interfering ions, were made by dissolving the appropriate amount of ferric nitrate in 1-molar nitric acid to give a concentration of 10 mg ml and then diluting

* General Electric Co., Schenectady, N. Y.

accordingly. Tests made in the presence of interfering ions contained a known concentration of ferric iron in 1-molar nitric acid and varying amounts of other salts as shown in Table III. The tests were carried out on Schleicher and Schüll No. 601 Analytical Filter Paper. Capillaries were used to transfer the solutions onto the paper.

Data.

Under the conditions specified, a coloration ranging from blood red to light pink formed when TTA was added to solutions of ferric iron of varying concentrations. The color does not develop immediately, but does so on standing from one to 10 minutes, depending on the amount of iron. At low concentrations, since the blank develops a color which appears to become more intense with time, it is advisable to run the blank simultaneously with the unknown and to make a careful comparison. The limit of concentration was thus found to be 1 : 100000 and the limit of identification 0,5 γ.

The sensitivity of this test in a number of different acids was investigated. It was found that ferric iron, dissolved in the acids enumerated in Table I, gave color reactions of varying intensity and stability. In the case of the solutions made up in sulfuric acid, phosphoric acid, and hydrochloric acid, interfering complexes may be formed which will cause a decrease in intensity or, in some instances, disappearance of color.

Table I. Effect of Various Acids. (Concentration of iron always 1 mg Fe/ml.)

Acid	Conc.	Remarks
HNO_3	5,0 M	Intense red color; very stable
H_2SO_4	5,0 M	Same as with HNO_3 but bleaches in 1 hr.
HCl	5,0 M	Not as intense as with HNO_3; stable
H_2F_2	5,0 M	Intense red color; long time to develop; extremely stable
H_3PO_4	2,0 M	Not as intense as with HNO_3 of same conc.; bleaches with time

The following cations failed to give detectable coloration: NH_4^+, Al^{+++}, As^{+++}, Ba^{++}, Be^{++}, Bi^{+++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Cr^{+++}, Co^{++}, Ir^{+++}, La^{+++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Hg^{+}, Hg^{++}, Pd^{++}, K^+, Rb^+, Rh^{+++}, Ru^{+++}, Ag^+, Na^+, Sr^{++}, Tl^+, Th^{++++}, Sn^{++++}, Zn^{++}, Zr^{++++}.

Likewise, the following anions also gave negative results: HCO_3^-, BO_3^{---}, Br^-, CO_3^{--}, ClO_3^-, Cl^-, CN^-, $S_2O_8^{--}$, F^-, IO_3^-, I^-, $Mo_7O_{24}^{------}$, NO_3^-, PO_4^{---}, $PtCl_6^{--}$, SiO_3^{--}, SeO_4^{--}, SO_4^{--}, TeO_4^{--}, $S_2O_3^{--}$, $W_7O_{24}^{--}$.

Due to the fact that the other ions (see Table II) also gave positive reactions under the same conditions a series of tests were undertaken

to determine, in most cases, the limits of interference with a large number of salts. The data obtained is listed in Table III.

Table II. Interfering Ions.

Ion	Lowest conc. giving positive test	Appearance
Cu^{++}	1 mg/ml in 1 M HNO_3	Green fleck
Ce^{++++}	1 mg/ml in dil. H_2SO_4	Brown fleck
Au^{-}	1 mg ml in dil. HCl	Purple ring at fringe
Os^{+4}	1 mg/ml in HCl	Yellow (after one half hour)
$PtCl_4^{--}$	1 mg/ml in H_2O	Yellow (after one hour)

Table III. Limiting Concentrations.

Interfering salt	Conc. of Fe mg/ml	Conc. of interference mg/ml	Ratio
$Co(NO_3)_2$	0,1	5,0*	50 : 1
$CuSO_4$	0,1	5,0*	50 : 1
$Cr(NO_3)_3$	0,1	5,0*	50 : 1
$Ni(NO_3)_2$	0,1	50,0*	500 : 1
$Pb(NO_3)_2$	0,1	100,0	1000 : 1
$SnCl_2$	0,1	100,0	1000 : 1
$Mn(NO_3)_2$	0,1	100,0	1000 : 1
$Al(NO_3)_3$	0,1	40,0*	400 : 1
$UO_2(NO_3)_2$	0,1	50,0*	500 : 1
K_2PtCl_4	0,01	10,0*	1000 : 1
$OsCl_4$	0,05	10,0*	500 : 1
K tartrate	0,1	100,0	1000 : 1
K oxalate	0,1	100,0	1000 : 1
K fluoride	0,1	50,0*	500 : 1
K phosphate	0,1	100,0	1000 : 1
Na silicate	0,1	100,0	1000 : 1

* Represents the limiting concentration that will just give a positive test.

When a white spot plate is substituted for the filter-paper, using an acetone or alcohol solution of the reagent, it is observed that the sensitivity of this test is increased approximatly five-fold. This is possibly due to the color existing in the entire body of the solution rather than in droplets, as in the case of TTA dissolved in benzene. A proportional increase in sensitivity also holds true for the ions listed in Table I.

Summary.

TTA, or 2-Thenoyltrifluoroacetone, gives with ferric ion, in various concentrations colorations ranging from blood red to light pink. The advantages of this test are that it is simple to perform, that it is applicable in different acid media of fairly high concentrations, and that it is

somewhat sensitive in the presence of ions that usually interfere with such tests. The sensitivity (limit of identification) was found to be 0,5 γ and the limit of concentration 1 : 100000 when a benzene solution of the reagent was reacted with a slightly acid solution of ferric ion on spot paper.

Zusammenfassung.

„TTA" (2-Thenoyltrifluoraceton) gibt mit Ferriionen je nach Konzentration der letzteren eine blutrote bis blaßrosa Färbung. Die Probe ist einfach ausführbar und wird durch die Gegenwart von Säuren bis zu ziemlich hohen Konzentrationen sowie durch die Gegenwart störender Ionen wenig beeinträchtigt. Wenn eine Lösung des Reagens in Benzol zu einer leicht angesäuerten Ferrisalzlösung zugesetzt wird, beträgt die Erfassungsgrenze 0,5 γ bei einer Grenzkonzentration von 1 : 100000.

Résumé.

Le TTA, thénoyl-2 trifluoracétone, donne avec les ions ferriques, suivant leur concentration, une coloration rouge sang à rose pâle. L'essai est simple à effectuer et à peine troublé par la présence des acides jusqu'à des concentrations passablement élevées et par la présence des ions gênants. Quand on ajoute une solution du réactif dans le benzène à une solution peu acide de sel ferrique, on observe une limite de sensibilité de 0,5 γ pour une limite de dilution de 1 : 100000.

Literature.

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd. Ed., Elsevier Publishing Co., New York, N. Y., 1946, pp. 122—128.

[2] *J. C. Reid* and *M. Calvin*, United States Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn. MDDC-1405 (1947).

[3] *R. E. Connick* and *W. H. McVey*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3182 (1949).

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana.

Detection of Vanadium by Means of Spot Tests.

By

Philip W. West and Louis J. Conrad.

(Received April 29, 1950.)

The detection of vanadium is of significance due to the growing importance of its use in steel and alloys. A number of spot tests for its detection have been reported[1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 13] but no detailed interference studies or comparative data are available showing relative merits of the tests proposed. After careful consideration of the published methods two were selected for further study and development and additional investigations were made to determine the feasibility of developing new test procedures.

The tests selected for study were the procedure reported by *Ashburn* and *Reedy*[1] which depends on the intensification of the yellow color of slightly acidic solutions of vanadates by tungstate, and the procedure reported by *Ephraim*[3] which is an indirect method based on the deep red color resulting from the reaction of ferrous iron and dimethylglyoxime in the presence of ammonia. The ferrous iron is formed when vanadyl ion reduces added ferric iron in the alkaline solution.

In the survey for new test procedures a study was made of various organic compounds that were reported to give colored products with vanadium. *Knowles*[7] observed that α-benzoinoxime forms a precipitate with vanadates in mineral acid solution. *Duke*[2], in his studies of ammoniacal solutions of salicylaldehyde, found that precipitates were formed with divalent vanadium. *Flagg* and *Furman*[6] observed that salicylaldoxime forms a black precipitate with vanadates. Exploratory studies on the use of these organic compounds as spot test reagents for vanadium indicated that salicylaldehyle and salicylaldoxime were not acceptable due to poor sensitivity but that the α-benzoinoxime showed considerable promise.

A research program was undertaken which consisted of a more detailed interference study of the sodium tungstate and dimethylglyoxime tests and of methods for improving the reported testing procedures. In addition, the possibility of developing new tests for vanadium using α-benzoinoxime, α,α′-dipyridyl and ortho phenanthroline were investigated.

General Discussion.

The α-benzoinoxime and tungstate methods give a positive test with vanadium when it is in the pentavalent state and the methods which depend on the color formed between ferrous iron and α,α′-dipyridyl, ortho phenanthroline and dimethylglyoxime give a postive test with vanadium in the quadrivalent state. Vanadium in its lower state of oxidation may be oxidized to form vanadates by the addition of an agent such as bromine with subsequent warming. The excess oxidant must be removed. This treatment will also eliminate reducing agents which might interfere. Vanadate compounds are readily reduced to vanadyl on heating with concentrated hydrochloric acid.

$$V_2O_5 + 10\ HCl \rightarrow 2\ VCl_4 + 5\ H_2O + Cl_2.$$

Scope of Investigation.

The spot plate was used as the medium for carrying out all of the investigations. The procedure followed for determining the limiting concentration and limit of identification was that described by *Feigl*[14]. Interference studies followed in general the procedure discussed by *West*[14]. The concentration of the ions investigated was one hundred times that of the vanadium used in the interference studies. These ions were present during the reduction of pentavalent vanadium to the quadrivalent state in the cases of the dimethylglyoxime, α,α′-dipyridyl and ortho phenanthroline tests.

The ions investigated in the interference studies are given below in their more common forms. It is realized that in many instances the ions concerned are present as complexes, but where the structure of such complexes may be in doubt, only the valence of the central atom is indicated.

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cu^{++}, Ag^+, $AuCl_4^-$, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Hg_2^{++}, BO_2^-, $B_4O_7^{--}$, Al^{+++}, Ga^{+++}, In^{+++}, La^{+++}, Ce^{+++}, Tl^+, CO_3^{--}, SiO_3^{--}, Ti^{++++}, Sn^{++++}, Pb^{++}, Zr^{++++}, Th^{++++}, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, $P_4O_{13}^{------}$, HPO_3^{--}, $P_6O_{18}^{------}$, PO_3^{---}, HPO_4^{--}, $P_2O_7^{----}$, VO_3^-, $HAsO_3^{--}$, $HAsO_4^{--}$, Sb^{++++}, Sb^{+++}, Bi^{+++}, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_4^{--}, Cr^{+++}, $Cr_2O_7^{--}$, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, MoO_4^{--}, WO_4^{--}, TeO_3^{--}, TeO_4^{--},

UO_4^{--}, UO_2^{++}, F^-, Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^-, Mn^{++}, MnO_4^-, Br^-, BrO_3^-, I^-, IO_3^-, ReO_4^-, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, $RuCl_5^-$, $PdCl_4^-$, $RhCl_6^{---}$, OsO_5^{--}, $IrCl_6^{--}$, $PtCl_6^-$, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$, CN^-, NCS^-, acetate, oxalate, malonate, formate, adipate, succinate, phthalate, tartrate, lactate, gluconate, glycol, diethylene glycol, citrate, i-inositol, d-sorbitol, mannitol, sucrose, dextrose, aniline, pyridine.

Experimental.

α-Benzoinoxime method. A yellow precipitate is formed between α-benzoinoxime and vanadates in a strongly acidic solution. The acid greatly increases the selectivity of the test.

Reagents. α-Benzoinoxime, saturated solution in ethyl alcohol. Sulfuric acid, 3 N.

Procedure. To one drop of the oxidized solution to be tested is added two drops of the α-benzoinoxime solution followed by one drop of 3 N sulfuric acid.

Limit of identification. 1 γ of V.

Limiting concentration. 1 : 50000.

Interferences. Positive: none. Masking: $Cr_2O_7^{--}$.

Colored ions which complicate interpretation of test. $AuCl_4^-$, Cr^{+++}, Fe^{+++}, $RuCl_5^{--}$, $RhCl_6^{---}$, $PdCl_4^{--}$, $IrCl_6^{---}$.

α,α′-Dipyridyl and ortho phenanthroline-iron method. Vanadyl ion reduces ferric iron to the ferrous state which forms a red solution with α,α′-dipyridyl and an orange solution with ortho phenanthroline in an acidic solution.

Reagents. α,α′-Dipyridyl, 2% solution in 0,1 N hydrochloric acid.

Ortho phenanthroline, 2% solution in 0,1 N hydrochloric acid.

Ferric chloride, 1% aqueous solution.

Disodium phosphate, saturated aqueous solution.

Concentrated hydrochloric acid (12 N).

Procedure. One drop of the oxidized solution to be tested is placed in a micro beaker with one drop of concentrated hydrochloric acid and heated to boiling. After evaporating to half the original volume the solution is cooled and transferred to the spot plate. A drop of ferric chloride solution is added and thoroughly mixed. One drop of either reagent is added followed by a drop of the disodium phosphate solution. If the solution is too acidic prior to the addition of the reagent the color develops very slowly or possibly not at all. Normally the addition of the disodium phosphate to the acidic solution buffers it to a p_H range at which the color develops satisfactorily.

Limit of identification. 0,1 γ of V.

Limiting concentration. 1 : 500000.

Interferences. Positive: I^-, Co^{++}, Ni^{++}. Masking: $AuCl_4^-$, $Cr_2O_7^{--}$, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$.

Colored ions which complicate interpretation of test. Cr^{+++}, $RuCl_5^{--}$, $IrCl_6^{---}$.

Dimethylglyoxime-iron method (improved). This test is also based on the formation of ferrous ion by vanadyl ion and the formation of a pink solution by the reaction of dimethylglyoxime with divalent iron in ammoniacal solution.

Reagents. Dimethylglyoxime, 1% ethyl alcohol solution.

Ferric chloride, 1% aqueous solution.

Disodium phosphate, saturated aqueous solution.

Concentrated ammonium hydroxide (29%).

Concentrated hydrochloric acid (12 N).

Procedure. The reduction is carried out in the same manner as described in the previous procedure. To this solution is added one drop of ferric chloride solution followed by two drops of the dimethylglyoxime reagent and one drop of disodium phosphate solution. This is thoroughly mixed and made alkaline with a drop or two of concentrated ammonium hydroxide.

Limit of identification. 1 γ of V.

Limiting concentration. 1 : 50000.

Interferences. Positive: I^-, Co^{++}, Ni^{++}. Masking: $AuCl_4^-$, $Cr_2O_7^{--}$, IO_3^-, $PdCl_4^{--}$, $PtCl_6^{--}$, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$.

Colored ions which complicate interpretation of test. Cr^{+++}, $RuCl_5^{--}$, $IrCl_6^{---}$.

Tungstate method. This test is based on the intensification of the colored vanadic acid in the presence of phosphoric acid by sodium tungstate. The appearance of a yellow-to-orange color indicates the presence of vanadium. Strong acids are harmful, and for this reason phosphoric or acetic acid should be used in preparing the solution.

Reagents. Phosphoric acid, 85%.

Sodium tungstate, 10% aqueous solution.

Procedure. To one drop of the oxidized solution to be tested is added one drop of the phosphoric acid. The mixture is allowed to stand for a few seconds so that the acid can form complexes with interfering cations. A drop of 10% sodium tungstate is then added and the yellow-to-orange color develops if vanadate is present.

Limit of identification. 0,3 γ of V.

Limiting concentration. 1 : 165000.

Interferences. Positive: none. Masking: none.

Colored ions which complicate interpretation of test. $AuCl_4^-$, Cr^{+++}, $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-, $RuCl_5^{--}$, $RhCl_6^{---}$, $PdCl_4^{--}$, $IrCl_6^{---}$, $PtCl_6^{--}$, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$.

Remarks.

The vanadate solution used for the determination of sensitivity was standardized by titrating the vanadium in the quadrivalent state with standard potassium permanganate solution. The reduction of the vanadate to vanadyl ion was accomplished with ferrous iron[12].

The effect of the inherent color of the ferric ion on the α-benzoinoxime test can be eliminated by complexing it with phosphate. Nickel can be prevented from reacting with dimethylglyoxime by complexation with cyanide. Oxalate masks the α-benzoinoxime test and as would be expected sucrose gives a positive test with those methods based on the reduction of ferric to ferrous iron.

The addition of the phosphate to the dimethylglyoxime improves the test by preventing the precipitation of ferric hydroxide and a number of other cations which form insoluble compounds in an ammoniacal solutions. Both the α,α′-dipyridyl and ortho phenanthroline react with ferrous ion in acidic solution thus eliminating the complications due to the ferric and other insoluble hydroxides. The reduction of ferric iron by vanadyl ion does not readily take place at a low p_H[3]. It was found however that the redox reaction will proceed satisfactorily in a solution at a p_H of 6. The acidic solution on the addition of the disodium phosphate is normally buffered at p_H 6–7.

Conclusion.

Two spot tests for vanadium were developed. The one test involves the use of α-benzoinoxime as the reagent and the othe remploys α,α′-dipyridyl or ortho phenanthroline.

Detailed interference studies were made on reported tests for detecting vanadium which use dimethylglyoxime and sodium tungstate as reagents. Improvements were made in the dimethylglyoxime test by adding disodium phosphate which prevents the precipitation of a number of ammoniacal insoluble ions and ferric iron which is used in the test procedure. This greatly simplifies the interpretation of the results and makes it possible to carry out the test in a spot plate.

Acknowledgement.

The authors wish to express their appreciation for financial assistance given them under a contract with the Office of Naval Research.

Zusammenfassung.

Zwei neue Tüpfelreaktionen für Vanadinum werden beschrieben. α-Benzoinoxim gibt einen gelben Niederschlag in schwefelsauren Vanadatlösungen, der auf der Tüpfelplatte den Nachweis von 1 γ Vanadinum ermöglicht. Der Nachweis der durch Zusatz von Vanadylsalz zu Ferrichlorid gebildeten

Ferroionen kann auf der Tüpfelplatte mit α,α'-Dipyridyl oder mit o-Phenanthrolin durchgeführt werden. In beiden Fällen wird eine Erfassungsgrenze von 0,1 γ Vanadinum erreicht und nur wenige Ionen stören den Nachweis.

Der Nachweis der Ferroionen mit Hilfe von Dimethylglyoxim (1 γ V) und auch der Vanadatnachweis durch die durch Wolframat erzeugte Gelbfärbung (0,3 γ V) wurden in bezug auf Störungen durch gleichzeitig anwesende Stoffe gründlich untersucht. Die Dimethylglyoximprobe wird durch Zusatz von Phosphat wesentlich verbessert.

Résumé.

Deux nouvelles réactions à la touche sont décrites pour le vanadium. L'α-benzoinoxime donne un précipité jaune en solution sulfurique de vanadate qui, sur la plaquette à touche, rend possible la recherche de 1 γ vanadium. La recherche des ions ferreux formés par addition d'un sel de vanadyle au chlorure ferrique peut être conduite sur plaquette avec l'α,α'-dipyridyle ou l'o-phénanthroline. Dans les deux cas, on atteint une limite de sensibilité de 0,1 γ de vanadium et quelques ions seulement gênent la recherche.

Celle des ions ferreux au moyen de la diméthylglyoxime (1 γ de vanadium) et aussi la recherche des vanadates par la coloration jaune donnée avec un tungstate (0,3 γ de vanadium) furent expérimentées d'une manière approfondie en fonction des interférences par les substances simultanément présentes. L'essai à la diméthylglyoxime est essentiellement amélioré par addition de phosphate.

Literature Cited.

[1] *G. Ashburn* and *J. H. Reedy*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 63 (1945).

[2] *F. R. Duke*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 750 (1944).

[3] *F. Ephraim*, Helv. Chim. Acta **14**, 1266 (1931).

[4] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press Inc. New York, 1949, pp. 8—10.

[5] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier Publishing Co., Inc. New York—Amsterdam, 1946, p. 98.

[6] *J. F. Flagg* and *N. H. Furman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 529 (1940).

[7] *H. Knowles*, Bur. Standards J. Res. **9**, 1 (1932).

[8] *A. S. Komarowsky* and *N. S. Poluektoff*, Chem. Zbl. **1934 I**, 3773.

[9] *R. Montequi* and *M. Gallego*, Chem. Abstr. **28**, 3409 (1934).

[10] *M. A. Popov*, Chem. Abstr. **42**, 7198 (1948).

[11] *N. A. Tananaev* and *G. A. Panchenko*, Chem. Abstr. **24**, 567 (1930).

[12] *F. P. Treadwell* and *W. T. Hall*, Analytical Chemistry, Vol. II, 9th. ed., John Wiley and Sons, Inc. New York, 1942, p. 570.

[13] *G. Werther*, J. prakt. Chem. **83**, 195 (1861).

[14] *P. W. West*, J. Chem. Education **18**, 528 (1941).

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris.

Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique.

Par

Thérèse Dupuis (née **Duval**).

Avec 29 figures.

(Reçu le 10 mai 1950.)

L'anhydride molybdique MoO_3 intervient comme produit final dans un certain nombre de dosages gravimétriques. La plupart des auteurs sont d'accord pour admettre que les précipités qui en contiennent, doivent être chauffés avec prudence, mais, ils sont très souvent en désaccord pour ce qui touche la température maximum de calcination. *Treadwell*[1] estime qu'il n'y a pas à craindre de volatilisation «si l'on ne dépasse pas le sombre». *Wolf*[2] préconise la température de 450° et même de 425°. Pour *Brinton* et *Stoppel*[3] on peut aussi peser après séchage au voisinage de 600°, tandis que *Sterling* et *Spuhr*[4] recommandent une température inférieure à 550°. En 1943, *Clément Duval*, au cours de ses recherches sur le dosage de la silice à l'aide du silicomolybdate d'hexaméthylènetétramine[6], avait constaté que dans un four électrique équipé avec un couple platine-platine rhodié, la perte en anhydride molybdique était insignifiante à 650°. C'est alors que *Pavelka* et *Zucchelli*[5] prétendirent, plus récemment, que l'anhydride molybdique commençait à perdre du poids dès 300° et déterminèrent, par pesée discontinue, les pertes à 300, 400, 500, 600°, pertes qui varient de 0,034 à 0,435%.

On pouvait penser que l'expérience réalisée avec la thermobalance de *Chevenard** répondrait alors à la question de savoir

1° si l'anhydride molybdique est volatil dès 300°,

2° à quelle température il commence à se volatiliser d'une façon sensible afin d'en tenir compte dans la marche des gravimétries et des microgravimétries,

* Sur une description de la thermobalance utilisée et de ses possibilités d'emploi, consulter l'article de *C. Duval*, Mikrochem. **35**, 242 (1950).

3° si sa volatilité est modifiée en présence de silice, d'anhydride phosphorique, d'anhydride arsénique, de bioxyde de germanium, substances qui l'accompagnent souvent au cours des gravimétries usuelles.

Le problème ainsi posé a pu se résoudre d'une façon satisfaisante. L'anhydride molybdique est moins volatil qu'on ne le pensait.

Partie expérimentale.

Les nombreuses expériences relatées dans ce mémoire ont été conduites en disposant dans un creuset de porcelaine à fond plein*, de l'anhydride molybdique ou des substances qui en libèrent. Le chauffage effectué avec les vitesses les plus diverses, de même que le maintien en thermostat, étaient, à chaque instant, mis en évidence par enregistrement continu. Les prises d'essai correspondent à celles des dosages macrogravimétriques usuels (de l'ordre de 300 mg). Les précipités utilisés sont préparés suivant la technique des auteurs correspondants, excepté que l'usage du papier-filtre a été évité pour deux raisons: 1° il réduit l'anhydride molybdique, 2° sa courbe de thermolyse propre aurait profondément troublé celles qui nous intéressent.

Après développement du papier photographique (format 24 × 30 cm), on obtient une courbe ayant pour ordonnées les gains ou les pertes de poids et pour abscisses les températures ou les temps. Une variation d'un dixième de mg est mise aisément en évidence. La première des courbes étudiées plus bas a aussi été tracée par enregistrement visible à la plume avec un appareil encore non publié.

Les températures sont mesurées à 1° près au-dessus de 250° et entre $^1/_{10}$ et $^1/_2$ de degré près au-dessous. Lorsque le four est disposé en thermostat, la constance de température se maintient à 0,1° près pendant plusieurs heures. Je rappelle enfin que la pesée étant *continue* on évite les erreurs produites au cours du refroidissement dans un dessicateur et l'*on conserve un document* tracé d'une façon indépendante de l'habileté de l'observateur.

Expériences sur l'anhydride molybdique seul.

a) *Anhydride provenant du molybdate d'ammonium.* La courbe de perte de poids du paramolybdate d'ammonium, *p. a. Merck, Darmstadt* (Fig. 1) chauffé progressivement de 0° à 900° dans un intervalle de 3 heures, indique que l'anhydride molybdique provenant de sa dissociation, offre un palier horizontal entre 343° et 782°; voici d'ailleurs, au-dessus de cette température, la valeur des pertes en mg relevées sur l'une des courbes, relativement à un poids d'anhydride de 239,8 mg:

t (° C) ..	782	827	840	852	866	881
mg.....	0	0,98	2,94	4,90	8,82	17,64

* La couverte des creusets de porcelaine devient grisâtre lorsqu'on y chauffe de l'anhydride molybdique, mais le creuset ne change pas de poids.

Ainsi, *lorsque l'anhydride est seul, sa volatilité n'est pas apparente au-dessous de 782°.*

L'interprétation complète de la courbe de la figure 1 indique que le sel de départ possède la formule $7\,MoO_3 \cdot 3\,(NH_4)_2O \cdot 4\,H_2O$; il est stable jusqu'à 48° environ. Il se dissocie jusqu'à 90° et de 90° à 140°,

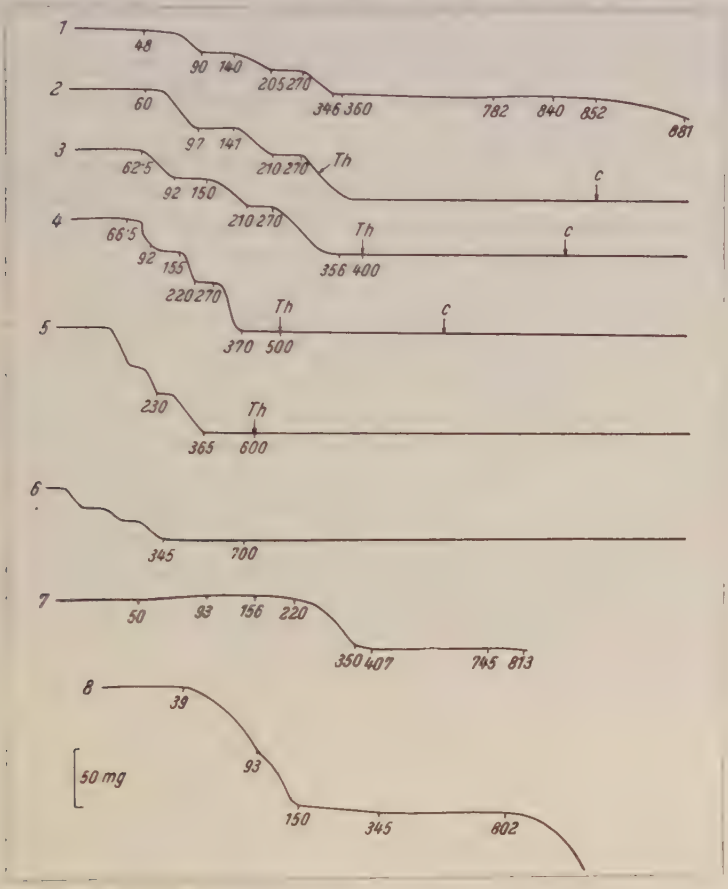


Planche 1. Courbes de thermolyse.

Fig. 1. Paramolybdate d'ammonium. Fig. 2, 3, 4, 5, 6. Isothermes de 300, 400, 500, 600, 700°. Fig. 7. Acide molybdique A. Fig. 8. Acide molybdique B.

nous observons un second palier horizontal; le produit correspondant étant analysé, répond à la composition globale $5\,MoO_3 \cdot 2\,(NH_4)_2O$ ou à celle d'un mélange équimoléculaire de tri- et de bimolybdate; cette association moléculaire serait plutôt un mélange étant données l'allure descendante du palier et la variabilité des températures extrêmes de ce palier avec les vitesses de chauffe. De 140° à 200°, se produit une

nouvelle perte d'ammoniac et d'eau et de 205 à 270° s'observe un troisième palier rigoureusement horizontal dont les limites sont plus constantes; c'est la zone d'existence du tétramolybdate $4\,MoO_3 \cdot (NH_4)_2O$. Le reste de l'ammoniac se dégage alors rapidement jusqu'à 344°, puis, lentement jusqu'à 360° où commence le quatrième palier horizontal relatif à l'anhydride molybdique et qui s'étend, comme nous l'avons dit, jusqu'à 782°.

En réalité, comme nous le verrons plus loin, le poids constant pour l'anhydride molybdique ne s'établit rigoureusement qu'après une certaine durée de chauffage et c'est peut-être là l'une des causes de notre désaccord avec *Pavelka* et *Zucchelli*.

Comme il est facile de faire fonctionner la thermobalance en thermostat, j'ai repris les expériences de ces auteurs, c'est-à-dire, tracé les isothermes relatives aux températures de 300, 400, 500, 600 et 700°. Les expériences durèrent au moins deux heures chacune. Dans le diagramme perte de poids-temps, il est facile d'observer, pour toutes ces températures, avec la précision courante de l'analyse, des droites parallèles aux abscisses. Le calcul d'erreur effectué sur l'épaisseur des traits tracés sur le papier photographique employé, permet de conclure qu'une perte de poids relative de $^1/_{500}$ serait facilement observable. Les erreurs par pesée habituelle n'interviennent pas ici puisque le creuset utilisé n'est pas sorti du four. Même dans le cas de l'isotherme de 600° où *Pavelka* et *Zucchelli* indiquent une perte maximum de 0,435% au bout de 2 heures (correspondant sur le papier photographique à une dénivellation de 1 mm) on n'observe aucune variation de poids.

Si l'on examine soigneusement les isothermes de l'anhydride molybdique reproduites sur les figures 2, 3, 4, 5 et 6, il est très important de remarquer, en vue de l'analyse chimique, que leur parallélisme à l'axe des temps, est atteint d'autant plus vite que la température est plus haute, comme on le voit dans le tableau suivant où les temps sont donnés en minutes:

t (° C)	300	400	500	600
temps	90	60	45	0

Par exemple, un échantillon pesant 371 mg qui paraît avoir atteint un poids constant depuis 360°, doit encore abandonner 0,6 mg pour figurer avec son poids théorique. Il est possible que les pertes de poids observées par les auteurs précités soient dues à ce phénomène.

b) *Anhydrides provenant des acides molybdiques.* Nous avons utilisé deux hydrates, l'un blanc (A), commercial, donnant à l'analyse $MoO_3 \cdot 0{,}7\ H_2O$, l'autre (B), jaune, cristallisé, de composition approximative $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ provenant du dépôt d'une solution âgée de réactif molybdique et ne contenant pas d'ammoniaque.

La courbe de thermolyse relative à A (Fig. 7) indique d'abord un léger gain de poids avec maximum aplati entre 93 et 156° et correspond

à une augmentation de 2 mg sur 500 mg, qui est due vraisemblablement à l'oxydation d'une trace de molybdène dont la valence est inférieure à six; il perd son eau de façon sensible au-dessus de 220°, puis, plus lentement, à partir de 350°.

Le palier de l'anhydride s'étend de 407° à 745° où l'on observe le début de sa volatilisation, d'ailleurs fort lente, jusqu'à 813° (0,2%).

La courbe relative au dihydrate B indique que ce corps perd son eau assez brusquement dès 39° (Fig. 8), puis, lentement, entre 150° et 345°. Le début de la sublimation de l'anhydride se trouve au voisinage de 802°.

Les corps suivants: trisulfure de molybdène, molybdate mercureux, molybdate purpuréocobaltique, complexe avec la benzoïnoxime, complexe avec l'o,o'-dianisidine, complexe avec la vanillidène-benzidine, complexe avec l'hydroxy-8 quinoléine, correspondent à des méthodes pondérales plus ou moins bien connues, plus ou moins bonnes; elles se terminent par le chauffage de l'anhydride molybdique dans les conditions suivantes:

c) *Anhydride provenant du trisulfure.* 1° Si le trisulfure est précipité au moyen de l'hydrogène sulfuré, il donne quantitativement l'anhydride dès 485° et ce dernier se sublime à partir de 719° comme on le voit sur la figure 9. 2° Si le trisulfure est précipité à l'aide d'acide thioacétique, il est intégralement transformé en anhydride à 450°; ce dernier commence alors à se sublimer à partir de 780°.

d) *Anhydride provenant du molybdate mercureux.* Dans cette forme classique de dosage du molybdène, l'anhydride n'apparaît qu'à 793° et le palier qui lui correspond s'étend jusqu'à 880°. Le corps MoO_3 se sublime rapidement (Fig. 10), cependant, on peut remarquer qu'il est moins volatil que dans le cas du chauffage du molybdate d'ammonium.

Si l'on chauffe du molybdate de bismuth (la méthode concerne plutôt le dosage du bismuth que celui du molybdène), on observe un palier allant de 410° à 840° relatif au mélange d'oxydes de bismuth et de molybdène provenant de la dissociation. Au-dessus de cette dernière température, l'anhydride molybdique se sublime seul.

e) *Anhydride provenant du molybdate purpuréocobaltique.* Il s'agit, cette fois d'une mauvaise méthode de dosage du cobalt. L'anhydride obtenu mélangé avec de l'oxyde de cobalt depuis 350°, commence à se sublimer à partir de 832°.

f) *Anhydride provenant du complexe avec la benzoïnoxime.* Sa zone d'existence s'étend de 570° à 789°.

g) *Anhydride provenant du complexe avec l'o,o'-dianisidine.* Cette fois, le palier de l'anhydride va de 600 à 819°.

h) *Anhydride provenant du précipité avec la vanillidène-benzidine.* Au cours de cette méthode de dosage du molybdène, on remarque que le palier horizontal s'étend de 580 à 818°.

i) *Anhydride provenant du complexe avec l'hydroxy-8 quinoléine (Oxine).* Ce complexe de formule $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, obtenu sec à 26°, reste stable jusqu'à 270° (Fig. 11). A 882°, le carbone et le goudron provenant

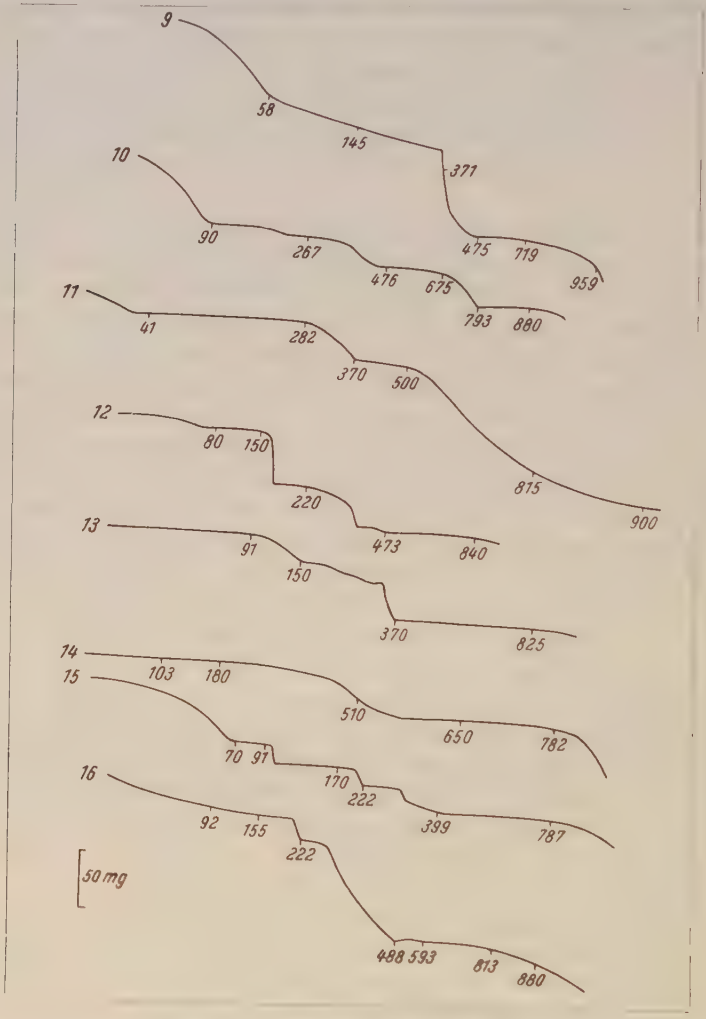


Planche 2. Courbes de thermolyse.

Fig. 9. Trisulfure précipité par l'hydrogène sulfuré. Fig. 10. Molybdate mercureux. Fig. 11. Molybdate d'oxine. Fig. 12. Silicomolybdate d'urotropine. Fig. 13. Silicomolybdate de pyridine. Fig. 14. Silicomolybdate d'antipyrine. Fig. 15. Silicomolybdate de pyramidon. Fig. 16. Silicomolybdate d'oxine.

de l'oxine ne sont pas entièrement brûlés et l'anhydride molybdique a déjà commencé sa sublimation. En effet sur 71 mg d'anhydride, il y a déjà eu volatilisation de 2,3 mg à cette dernière température.

Expériences sur l'anhydride molybdique provenant des hétérocomplexes.

Ces hétérocomplexes ont été proposés pour le dosage de la silice, du phosphore, du germanium et de l'arsenic; il est bien évident que la connaissance de la température commençante de sublimation de l'anhydride molybdique peut influer sur la marche et la précision des dosages.

a) *Anhydride provenant d'un silicomolybdate.* 1° Du silicomolybdate d'hexaméthylène tétramine. Ce complexe est préparé suivant la méthode indiquée par *C. Duval*[6] et possède la formule $[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_6H_{13}N_4)_4 \cdot 4\,H_2O$; sa courbe de thermolyse (Fig. 12) montre qu'il perd d'abord 4 molécules d'eau jusqu'à 80°; de 80° à 150°, un palier horizontal indique la présence du corps $[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_6H_{13}N_4)_4$ ou encore $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,(C_6H_{12}N_4) \cdot 4\,H_2O$, puis, l'eau combinée et la moitié de l'amine s'échappent rapidement jusqu'à 180° (Fig. 12); le reste de l'amine brûle plus lentement jusqu'à 450° approximativement; on obtient un résidu de composition $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3$ dont le palier s'étend de 473 à 840°.

A 1180°, l'anhydride molybdique est complètement évacué; il ne reste que de la silice.

2° Du silicomolybdate de pyridinium. Le corps obtenu suivant le mode opératoire de *A. K. Babko*[7] possède la formule $[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_5H_6N)_4 \cdot 2\,H_2O$ ou encore $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,(C_5H_5N) \cdot 6\,H_2O$; il conserve cette composition quand on le chauffe jusqu'à 100° (Fig. 13), puis, il perd la totalité de l'eau et une molécule de pyridine jusqu'à 307° et le reste de la base part assez brusquement; à 370°, il n'y a plus en présence que l'ensemble $SiO_2 + 12\,MoO_3$ et l'anhydride molybdique commence à se sublimer à 825°.

Sur la partie du graphique comprise entre 100 et 370°, on peut dire que jusqu'à 307°, partent les 6 molécules d'eau et une molécule de pyridine; les 3 autres molécules sont beaucoup plus solidement attachées et s'échappent rapidement de 307° à 370°.

3° Du silicomolybdate de pyramidon. *King* et *Watson*[8] ont proposé de doser microgravimétriquement la silice en pesant le silicomolybdate de pyramidon. J'ai reproduit ce précipité pour lequel les auteurs précités proposent la formule $[Si(Mo_2O_7)_6]H_8(C_{13}H_{17}N_3O)_3 \cdot x\,H_2O$ (avec probablement $x = 6$), ou encore $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 3\,(C_{13}H_{17}N_3O) \cdot 4\,H_2O \cdot x\,H_2O$ et une température de séchage de 60—70°.

La courbe de thermolyse (Fig. 15) relative au précipité, présente bien un palier allant de 80 à 100°, mais, il s'accorde plutôt avec la composition $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 3\,(C_{13}H_{17}N_3O) \cdot 4\,H_2O$; puis, un second palier s'étend de 110° à 180° sans qu'on puisse lui faire correspondre une formule satisfaisante. Enfin, celui du mélange $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3$ commence à 399° pour s'achever à 787°, température initiale de sublimation de l'anhydride molybdique.

Dans une autre série d'expériences, j'ai tenté d'expliquer le désaccord et vérifié que le précipité ne contenait pas de molybdène en excès par rapport au silicium, comme on pourrait le penser. Pour cela, un certain poids de ce précipité (toujours coloré en vert car le pyramidon qui est réducteur, donne du bleu de molybdène, couleur complémentaire du jaune du silicomolybdate) a été chauffé successivement à:

70° dans l'étuve à gaz jusqu'à poids constant,

120° dans l'étuve à gaz jusqu'à poids constant,

600° dans le four électrique jusqu'à ce que tout le molybdène soit bien ramené à l'hexavalence,

1200° au chalumeau à gaz jusqu'à ce que la totalité de l'anhydride molybdique soit éliminée par sublimation.

Si l'on compare alors les différentes pesées, on constate:

α) que le mélange résiduel à 600° contenait bien 1 SiO_2 pour 12 MoO_3;

β) que les poids obtenus à 70° et à 120°, comparés à ceux qui sont fournis sur la courbe de thermolyse, n'ont pas donné de résultats concordants;

γ) que le poids du précipité séché à 70° ne correspond pas non plus au facteur analytique empirique indiqué par *King* et *Watson*.

Ces différences proviennent certainement de l'état variable d'oxydation du précipité toujours vert; le pyramidon est un réactif mal choisi; d'ailleurs, même à 600°, il faut chauffer pendant longtemps pour obtenir l'anhydride MoO_3 jaune d'or.

Nous avons essayé de remplacer le pyramidon par l'antipyrine, dosage qui n'avait pas encore été proposé. Le précipité obtenu est quantitatif, parfaitement stable jusqu'à 175° (Fig. 14). Des expériences analogues aux précédentes ont montré qu'à 600°, le rapport SiO_2/MoO_3 n'est pas égal à $^1/_{12}$ mais se rapproche plutôt de $^1/_6$; d'ailleurs, des essais effectués sur des précipités issus de liqueurs titrées de silicates alcalins conservées en vases paraffinés au p_H convenable, n'ont pas conduit à des résultats reproductibles.

4° Du silicomolybdate d'hydroxy-8 quinoléine (oxine). Ce silicomolybdate a été préparé suivant la technique de *Volinetz*[9] ou de *Brabson et coll.*[10]. Signalons tout de suite que, même séché à l'air depuis plusieurs mois, le précipité perd du poids dès la température ordinaire. La composition donnée est $[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_9H_6ON)_4 \cdot 4\,H_2O$. En réalité, le corps de départ contient plus de 4 molécules d'eau. Il perd dès la température ordinaire, 11 molécules d'eau pour donner, le long d'un palier allant de 160° à 200°, le complexe: $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3(C_9H_6ON)_4 \cdot 2\,H_2O$. De 200 à 225°, ce corps perd par molécule de précipité, 2 molécules d'eau et le palier s'étendant de 225 à 250° s'accorde assez bien avec la constitution $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,C_9H_6ON$, mais, aussitôt, l'oxine se dissocie suivant une courbe (Fig. 16) dont nous retrouverons une allure similaire dans le cas du phosphomolybdate d'oxine; on arrive enfin au palier

horizontal allant de 593° à 813°, s'accordant avec l'existence du système $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3$. Au-dessus de 813°, l'anhydride molybdique se sublime rapidement.

5° Du mélange synthétique $SiO_2 + 12\,MoO_3$. Nous avons examiné comme complément à ce chapitre, la courbe obtenue (non reproduite ici) en chauffant un mélange en quantité rigoureusement calculée, de silice et d'anhydride molybdique pulvérisés, s'accordant avec $SiO_2 + 12\,MoO_3$. Nous trouvons, après un palier rigoureusement horizontal, la température de 761° pour le commencement du départ de l'anhydride molybdique, température bien inférieure à toutes celles que nous avons obtenues avec les silicomolybdates précédents. Ceci laisse supposer que dans les résidus de ces hétérocomplexes, les deux anhydrides résultants paraissent plus solidement liés que dans notre mélange synthétique.

b) *Anhydride provenant d'un phosphomolybdate.* 1° De l'acide phosphomolybdique. Cet acide a été préparé en traitant par l'eau régale, le phosphoduodécimolybdate d'ammonium; on lui attribue habituellement la formule $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O - 58\,H_2O$ et *Finkener*[6] a indiqué que les 58 molécules d'eau supplémentaires s'échappent à 140° sans décomposition de l'acide hétérocomplexe.

La courbe de thermolyse (Fig. 17) relative à l'une de nos préparations indique que le résidu entre 510° et 850° est bien constitué par le mélange $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$, la volatilisation de ce dernier anhydride s'effectuant rapidement après 880°. De 120° à 355°, s'étend un palier horizontal qui correspond également bien à l'ensemble $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O$. (Toutefois, dans une autre de nos préparations, le palier correspondant à ce trihydrate n'était pas rigoureusement horizontal.) Maintenant, en désaccord avec divers auteurs, et, en particulier avec *Finkener*, le corps de départ ne renferme jamais 58 molécules d'eau de cristallisation, mais des quantités variables d'une expérience à l'autre et comprises entre 31 et 33,5 molécules. Il va de soi que la cristallisation s'est toujours effectuée dans une quantité d'eau acidulée telle qu'il y ait un excès d'eau par rapport aux 58 molécules supposées. Je n'ai pas trouvé la cause d'un tel désaccord, mais il est bien évident qu'il faut plutôt porter sa préférence sur des méthodes d'enregistrement continu du poids que sur des pesées discontinues réalisées avec des corps aptes à se réhydrater.

2° Du phosphomolybdate de potassium. Le précipité jaune obtenu d'après *Wavelet*[13] garde un poids constant de 96° à 798°, température à partir de laquelle l'anhydride molybdique commence à se sublimer (Fig. 19).

3° Du phosphomolybdate d'ammonium. Le précipité bien classique en analyse d'engrais, notamment, a été fait suivant les indications de *Treadwell*[14]; celui-ci indique de peser après chauffage prolongé à 170°,

sous la forme $PO_4 \cdot 12\,MoO_3(NH_4)_3$. En calcinant légèrement, il reste, d'après *Woy*[22], le melange $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$.

La courbe représentée (Fig. 20) est relative à un précipité humide de phosphomolybdate d'ammonium auquel on donne habituellement la

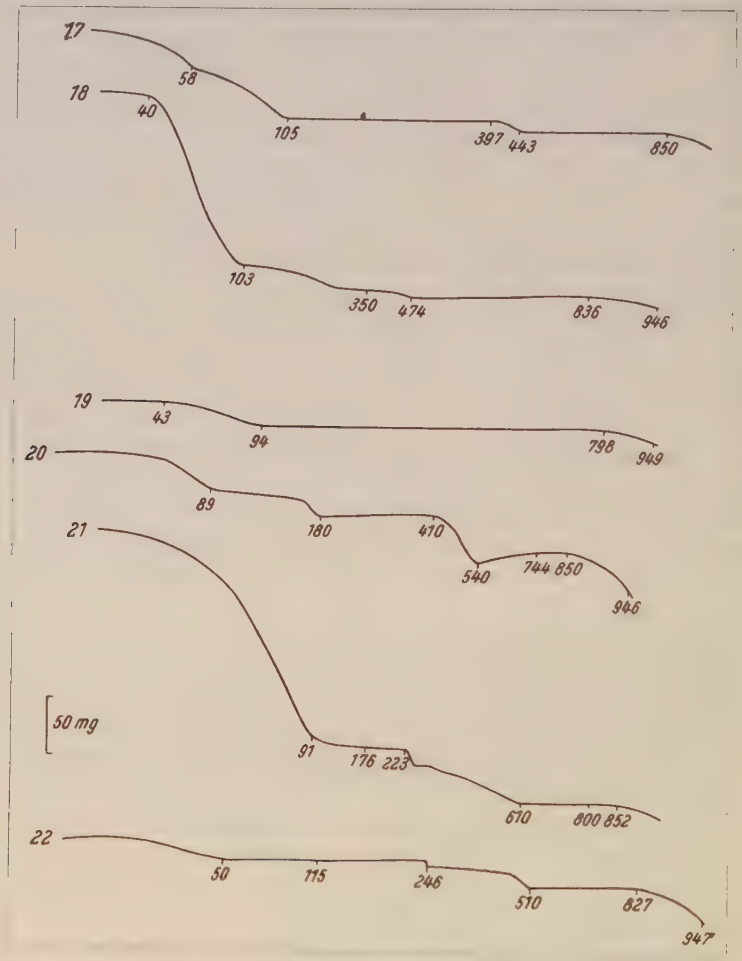


Planche 3. Courbes de thermolyse.

Fig. 17. Acide phosphomolybdique. Fig. 18. Phosphomolybdate de cobaltinitratopentammine. Fig. 19. Phosphomolybdate de potassium. Fig. 20. Phosphomolybdate d'ammonium. Fig. 21. Phosphomolybdate d'oxine. Fig. 22. Phosphomolybdate de strychnine.

formule $PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3 \cdot 2\,NO_3H \cdot H_2O$ qui perd de l'acide azotique et de l'eau jusqu'à 180°. Si l'on recommence l'inscription de la même courbe, mais sur un précipité séché à l'air libre, la perte de poids jusqu'à 180° correspond à $2\,NO_3H$ et non à $2\,NO_3H + H_2O$. La différence est

insignifiante et n'influe pas, de toute façon, sur le dosage du phosphore. Un palier rigoureusement horizontal s'étend de 180° à 410° ; il correspond bien à la formule $PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3$.

A partir de 410°, entre deux molécules de ce corps, s'échappent 6 molécules d'ammoniac et 3 molécules d'eau jusqu'à 540°; mais, il est visible sur tous nos enregistrements que la destruction est encore plus profonde car les courbes présentent un crochet très net, puis, remontent[22]; il faut alors admettre une réduction passagère du molybdène, puis, une réoxydation à l'air pour donner l'ensemble $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$. A 540°, le contenu du creuset est vert: c'est un mélange de bleu de molybdène et de phosphomolybdate jaune. La remontée de la courbe est très lente. Théoriquement, le palier horizontal n'est atteint qu'entre 812° et 850°, mais, sans grande erreur sur le phosphore, on peut admettre le domaine de calcination 600—850° ; après quoi, l'anhydride molybdique se sublime rapidement.

La montée lente de la courbe entre 540 et 812° nous explique maintenant pourquoi de nombreux auteurs ont trouvé des résultats erratiques au cours du dosage du phosphore. La composition suivant cette montée change évidemment d'une température à l'autre, ce qui a donné naissance à des formules de composition bizarres que l'on rencontre encore dans certains traités de gravimétrie.

Remarquons enfin que le dosage du phosphore, après séchage entre 180° et 410° est plus intéressant en ce qui concerne le facteur analytique de l'anhydride P_2O_5 que la méthode suivant *Woy*.

4° Du phosphomolybdate de cobaltinitratopentammine. Le précipité de formule $P(Mo_{12}O_{41})H_3[Co(NO_3)(NH_3)_5]$ préparé suivant *N. H. Furman* et *H. M. State*[12] est instable et se décompose dès 40° (Fig. 18). Il abandonne, à partir de 470°, un mélange de phosphate de cobalt et d'anhydride molybdique; ce dernier se sublime à partir de 815°. Remarquons que cette température nous intéresse peu dans ce cas particulier, puisque le corps initial est séché dans le dessicateur, à froid.

5° Du phosphomolybdate d'hydroxy-8 quinoléine (Oxine). La courbe de la figure 21 montre la décomposition d'un précipité préparé suivant *Berg*[23]. Voir aussi, *Hecht* et *Donau*[16]; elle est caractéristique de la destruction de tous les composés de l'oxine. De 176° à 225°, la courbe présente un palier correspondant bien à la composition indiquée[16], soit

$$3\ (C_9H_7ON)H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 2\ H_2O$$

soit:

$$P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3 \cdot 6\ (C_9H_7ON) \cdot 7\ H_2O + 4\ H_2O.$$

Vers 300°, l'oxine s'élimine sans qu'il y ait mise en évidence du corps anhydre, puis, à 610°, se produit un crochet analogue à celui de la courbe 20, suivi d'une remontée lente jusqu'à 800°. Le palier correspondant à

l'ensemble $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ est parfaitement horizontal de 800 à 852°; au-dessus de cette température, commence la sublimation de l'anhydride molybdique.

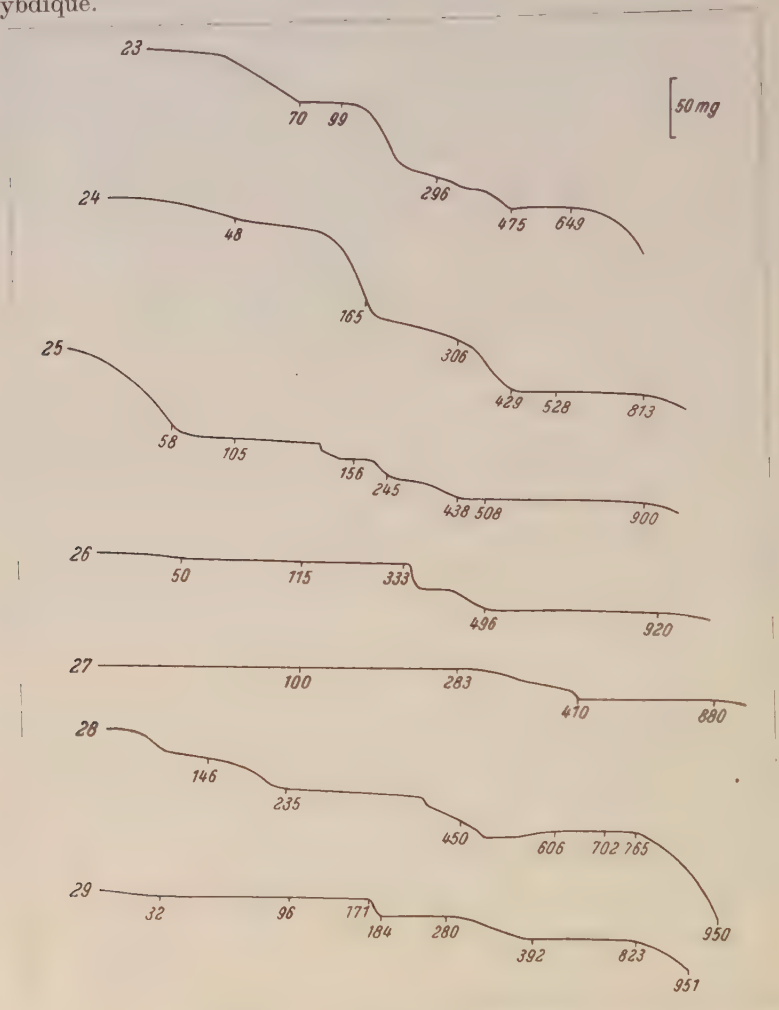


Planche 4. Courbes de thermolyse.

Fig. 23. Germanomolybdate d'urotropine. Fig. 24. Germanomolybdate de pyridine. Fig. 25. Germanomolybdate de cinchonine. Fig. 26. Germanomolybdate d'oxine. Fig. 27. Germanomolybdate de dibromo-oxine. Fig. 28. Arséniomolybdate d'ammonium. Fig. 29. Arséniomolybdate de strychnine.

6° Du phosphomolybdate de strychnine. Le complexe préparé suivant la méthode d'*Embden*[17] ne paraît pas avoir la composition donnée par cet auteur. La courbe enregistrée (Fig. 22) présente bien 2 paliers horizontaux allant, l'un de 54° à 225°, l'autre de 525° à 827°. Cette dernière

température indique le commencement du départ de l'anhydride molybdique. Le calcul effectué pour trouver la composition du corps satisfaisant au deuxième palier, montre que ce corps est surchargé en anhydride molybdique et correspond à peu près au schéma $P_2O_5 \cdot 33\ MoO_3$.

c) *Anhydride provenant d'un germanomolybdate.* 1° Du germanomolybdate d'hexaméthylène tetramine. Par analogie avec le mode opératoire du silicomolybdate d'hexaméthylène tetramine, j'ai effectué la précipitation du germanium en versant une solution aqueuse à 10% d'hexaméthylène tetramine dans une solution amenée à p_H 3 par l'acide nitrique concentré, d'acide germanomolybdique. Sur la figure 23 fournie lors de la thermolyse du corps obtenu, on remarque deux paliers horizontaux. Le premier correspond au germanomolybdate surchargé de base organique et s'étend de 70 à 90°; le deuxième s'accorde avec la composition $GeO_2 - 12\ MoO_3$ et va de 440° à 813°. Au-dessus de 813°, l'anhydride molybdique se sublime rapidement.

2° Du germanomolybdate de pyridine. En suivant le mode opératoire de *Geilman* et *Brünger*[18], j'ai précipité ce dérivé qui m'a conduit à la courbe de la figure 24. Celle-ci est sans cesse décroissante jusqu'à 429° autrement dit, l'existence d'un germanomolybdate stable reste douteuse. On n'observe qu'un palier horizontal s'accordant avec la composition $GeO_2 \cdot 12\ MoO_3$ et s'étendant de 429° à 813°, début de la sublimation de l'anhydride molybdique.

3° Du germanomolybdate de cinchonine. Le précipité effectué suivant *Davies* et *Morgan*[19] fournit une courbe (Fig. 25) sur laquelle le palier qui s'étend de 450° à 900°, correspond, non pas à la composition $GeO_2 \cdot 12\ MoO_3$, mais, à un mélange surchargé en molybdène.

4° Du germanomolybdate d'oxine. Le précipité de formule $GeO_2 \cdot 12\ MoO_3 \cdot (C_9H_7ON)_4 \cdot 2\ H_2O$ préparé d'après *Alimarin* et *Alekseeva*[20], a conduit à la courbe représentée sur la figure 25. Elle est presque horizontale jusqu'à 343°, mais, la composition du corps anhydre n'est rigoureusement obtenue qu'entre 50 et 115°. Après combustion de la matière organique, il reste l'ensemble $GeO_2 \cdot 12\ MoO_3$ qui possède un poids constant entre 496° et 920°. Remarquons au passage que l'anhydride germanique retient plus énergiquement l'anhydride molybdique que ne le font la silice et l'anhydride phosphorique.

Par analogie avec le mode opératoire précédent, relatif à l'oxine, j'ai tenté de former un précipité de germanomolybdate avec la dibromo-5,7 oxine. Pour cela, j'ai versé un excès de ce réactif en solution chlorhydrique dans la solution également chlorhydrique de germanomolybdate d'ammonium chauffée au bain-marie bouillant. La précipitation est quantitative pour le germanium. Le corps obtenu possède la formule

$$[Ge(Mo_{12}O_{40})]H_4(C_9H_5Br_2ON)_4 \cdot H_2O,$$

avec un poids moléculaire de 3097, ce qui correspond au facteur analytique $F = 0{,}0339$ pour le germanium métal.

La courbe de la figure 26 traduit l'évolution de ce précipité sous l'action de la chaleur. Le palier horizontal observé jusqu'à 200° s'accorde avec la composition représentée par la formule ci-dessus. Puis, la matière organique s'échappe jusqu'à 410° et un deuxième palier s'étendant de 410 à 880°, correspond bien au mélange $GeO_2 \cdot 12\ MoO_3$. On observe ensuite la sublimation de l'anhydride molybdique.

d) *Anhydride molybdique provenant d'un arséniomolybdate.* 1° De l'arséniomolybdate d'ammonium. Le précipité est obtenu en suivant les indications du traité de *Carnot*[21] pour le dosage de l'arsenic. Sa composition oscille de $As_2O_5 \cdot 17\ MoO_3$ à $As_2O_5 \cdot 23\ MoO_3$, ce qui laisse prévoir la médiocrité des résultats. La courbe enregistrée (Fig. 28) avec l'un des précipités obtenus ressemble beaucoup à celle relative au phosphomolybdate d'ammonium. Le palier correspondant au mélange des deux anhydrides s'étend de 700 à 765° (parfois 800°). La méthode est inutilisable pour un dosage, mais, la température de départ de l'anhydride molybdique reste toujours supérieure à 750°.

2° De l'arséniomolybdate de strychnine. Suivant *Embden*[17], ce corps pourrait être utilisé, comme le phosphomolybdate correspondant pour le dosage de l'arsenic; cependant, sa composition n'est pas connue et la courbe enregistrée (Fig. 29) avec le mélange précipité, conduit à des résultats erratiques. Le palier correspondant au mélange $As_2O_5 \cdot x\ MoO_3$ s'étend de 392° à 823°. La méthode est encore à rejeter en ce qui concerne le dosage de l'arsenic mais les observations sur la volatilité de l'anhydride molybdique confirment notre point de vue.

Dans le tableau récapitulatif ci-dessous, on trouvera les températures de volatilisation de l'anhydride molybdique telles qu'elles résultent de nos enregistrements, dans la colonne 5.

Colonne 1: Désignation du corps chauffé.
» 2: Formule du corps chauffé.
» 3: Formule du mélange résiduel.
» 4: Température de début du palier de l'anhydride molybdique, seul ou en mélange.
» 5: Température de début de volatilisation de l'anhydride.
» 6: Numéro de la courbe de thermolyse.

Résumé.

A l'aide de la thermobalance de *Cherenard*, l'auteur a étudié la volatilité de l'anhydride molybdique et construit les isothermes de 300, 400, 500, 600 et 700° C. L'anhydride seul ne se sublime qu'au-dessus de 782° et les conclusions de *Pavelka* et *Zucchelli*[5] sur sa volatilité ne se vérifient pas par la méthode de la pesée continue.

En vue de l'analyse chimique, le poids théorique d'anhydride s'obtient d'autant plus vite que la température est plus élevée.

L'auteur interprète la courbe de thermolyse du paramolybdate d'ammonium, de deux acides molybdiques, l'un jaune, l'autre blanc, étudie les précipités servant à doser pondéralement le molybdène, avec température de départ de l'anhydride (voir Tableau).

Puis, elle étudie les hétérocomplexes avec le silicium, le phosphore, le germanium, l'arsenic et donne les conditions de température requises pour les pesées; elle fait une mention spéciale pour les phosphomolybdates d'ammonium et d'oxinium, donne une nouvelle méthode gravimétrique du germanium avec la dibromo-oxine.

L'anhydride molybdique, accompagné d'un autre anhydride provenant de la destruction d'un hétérocomplexe, montre une volatilité plus faible que lorsqu'il est seul ou associé à l'ammoniac, à des corps organiques ou mélangé à la silice dans le rapport SiO_2 12 MoO_3.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Thermowaage von *Chevenard* wurde die Flüchtigkeit von Molybdänsäureanhydrid untersucht und die Isothermen bei 300, 400, 500, 600 und 700° festgestellt. Das Anhydrid allein ist unterhalb von 782° nicht zu verflüchtigen. Die Angaben von *Pavelka* und *Zucchelli*[5] über dessen Flüchtigkeit ließen sich durch fortlaufende Gewichtskontrolle nicht bestätigen.

Bei der chemischen Analyse erhält man das theoretische Gewicht des Anhydrids um so schneller, je rascher man die Temperatur steigert.

Die Thermolysekurven des Ammonium-para-Molybdats, der gelben und der weißen Modifikation der Molybdänsäure werden erläutert. Die zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Molybdäns dienenden Niederschläge wurden hinsichtlich der Temperatur der Verflüchtigung des Anhydrids untersucht (siehe Tabelle).

Weiterhin wurden die Heterokomplexe mit Silizium, Phosphor, Germanium und Arsen untersucht und die für deren Gewichtsanalyse erforderlichen Temperaturen festgelegt: besonders in Betracht gezogen wird das Phosphormolybdat des Ammoniums und des Oxiniums. Eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung von Germanium mit Dibromoxin wird angegeben.

Wenn Molybdänsäureanhydrid in Verbindung mit anderen, aus der Zerstörung von Heterokomplexen stammenden Anhydriden vorliegt, zeigt es wesentlich geringere Flüchtigkeit, als wenn es allein, an Ammonium oder an organische Substanzen gebunden, oder im Gemenge mit Silizium im Verhältnis $SiO_2 : 12\ MoO_3$ zur Untersuchung gelangt.

Summary.

With the aid of the *Chevenard* thermobalance, the author has studied the volatility of molybdic anhydride and constructed the isotherms for 300, 400, 500, 600 and 700° C. When alone the anhydride does not sublime below 782°, and the conclusions of *Pavelka* and *Zucchelli*[5] concerning the volatility are not confirmed by the method of continuous wriggling. From

Tableau récapitulatif.

1	2	3	4	5	6
Molybdate d'ammonium	$7\,MoO_3 \cdot 3\,(NH_4)_2O \cdot 4\,H_2O$	MoO_3	344°	782°	1 à 6
Acide molybdique A	$MoO_3 \cdot 0{,}7\,H_2O$	MoO_3	407°	745°	7
Acide molybdique B	$MoO_3 \cdot 2\,H_2O$	MoO_3	345°	802°	8
Trisulfure (par H_2S)	MoS_3	MoO_3	485°	719°	9
Trisulfure (par CH_3—COSH)	MoS_3	MoO_3	450°	780°	—
Molybdate mercureux	—	MoO_3	793°	880°	10
Molybdate de bismuth	—	$MoO_3 + Bi_2O_3$	410°	840°	—
Molybdate purpuréocobaltique	—	$MoO_3 + Co_3O_4$	350°	832°	—
Complexe avec la benzoïnoxime	-	MoO_3	570°	789°	—
Complexe avec l'o,o'-dianisidine	—	MoO_3	600°	819°	—
Complexe avec la vanillidène-benzidine	—	MoO_3	580°	818°	—
Complexe avec l'oxine	$MoO_2(C_9H_6ON)_2$	MoO_3	—	< 882°	11
Silicomolybdate d'urotropine	$[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_6H_{13}N_4)_4 \cdot 4\,H_2O$	$SiO_2 + 12\,MoO_3$	473°	840°	12
Silicomolybdate de pyridine	$[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_5H_6N)_4 \cdot 2\,H_2O$	$SiO_2 + 12\,MoO_3$	370°	825°	13
Silicomolybdate d'antipyrine	—	$SiO_2 + 6\,MoO_3$	—	782°	14
Silicomolybdate de pyramidon	$[Si(Mo_2O_7)_6]H_8(C_{13}H_{17}N_3O)_3 \cdot x\,H_2O$	$SiO_2 + 12\,MoO_3$	399°	787°	15
Silicomolybdate d'oxine	$[Si(Mo_2O_7)_6]H_4(C_9H_6ON)_4 \cdot 4\,H_2O$	$SiO_2 + 12\,MoO_3$	593°	813°	16
Mélange synthétique $SiO_2 + 12\,MoO_3$	—	$SiO_2 + 12\,MoO_3$	—	761°	—
Acide phosphomolybdique	$P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 3\,H_2O + x\,H_2O$	$P_2O_5 + 24\,MoO_3$	510°	850°	17
Phosphomolybdate de potassium	—	—	96°	798°	19
Phosphomolybdate d'ammonium	$PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3 \cdot 2\,NO_3H \cdot H_2O$	$P_2O_5 + 24\,MoO_3$	812°	850°	20
Phosphomolybdate de cobaltinitrato-pentammine	$P(Mo_{12}O_{41})H_3[Co(NO_3)(NH_3)_5]$	—	470°	815°	18
Phosphomolybdate d'oxine	$[P(Mo_2O_7)_6]H_7(C_9H_7ON)_3 \cdot 2\,H_2O$	$P_2O_5 + 24\,MoO_3$	800°	852°	21
Phosphomolybdate de strychnine		$P_2O_5 + 33\,MoO_3$	525°	827°	22
Germanomolybdate d'urotropine	—	$GeO_2 + 12\,MoO_3$	440°	813°	23
Germanomolybdate de pyridine	—	$GeO_2 + 12\,MoO_3$	429°	813°	24
Germanomolybdate de cinchonine	—	$GeO_2 + x\,MoO_3$	450°	900°	25
Germanomolybdate d'oxine	$[Ge(Mo_{12}O_{40})]H_4(C_9H_7ON)_4$	$GeO_2 + 12\,MoO_3$	496°	920°	26
Germanomolybdate de dibromo-oxine	$[Ge(Mo_{12}O_{40})]H_4(C_9H_5Br_2ON)_4 \cdot H_2O$	$GeO_2 + 12\,MoO_3$	410°	880°	27
Arséniomolybdate d'ammonium	—	$As_2O_5 \cdot x\,MoO_3$	700°	800°	28
Arséniomolybdate de strychnine	—	$As_2O_5 \cdot x\,MoO_3$	392°	823°	29

the analytical standpoint, the theoretical weight of the anhydride is obtained more quickly the more the temperature is raised.

The author interprets the curve of the thermolysis of ammonium paramolybdate, of two molybdic acids, one yellow, the other colorless, and she has studied the precipitates used in the gravimetric determination of molybdenum with the temperature at which the anhydride is lost (see Table). She then studied the heterocomplexes with silicon, phosphorus, germanium, arsenic, and stated the temperature conditions required for the weighings. She made special mention for the phosphomolybdates of ammonium and oxine, and reported a new gravimetric method for germanium with dibromo oxine.

Molybdic anhydride, accompanied by another anhydride coming from the destruction of a heterocomplex has a lower tendency to volatilize than when it is alone or associated with ammonia, organic compounds, or mixed with silica in the ratio $SiO_2 : 12\,MoO_3$.

Bibliographie.

[1] *W. Treadwell*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **19**, 219 (1913).

[2] *K. Wolf*, Z. angew. Chem. **31**, 140 (1918).

[3] *P. Brinton, A. E. Stoppel*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2448 (1925).

[4] *C. Sterling, W. P. Spuhr*, Ind. Engng Chem., Analyt. Ed. **12**, 33 (1940).

[5] *F. Pavelka, A. Zucchelli*, Mikrochem. **31**, 69 (1943).

[6] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **218**, 119, 198 (1944); Analyt. Chim. Acta **1**, 33 (1947).

[7] *A. K. Babko*, Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. **10**, 374 (1937); Chem. Abstr. **31**, 4618 (1937).

[8] *E. J. King, J. L. Watson*, Mikrochem. **20**, 49 (1936).

[9] *M. I. Volinetz*, Chem. Abstr. **30**, 7497 (1936).

[10] *J. A. Brabson, H. C. Mattraw, G. E. Maxwell, A. Darrow* et *M. F. Needham*, Analyt. Chemistry **20**, 504 (1948).

[11] *R. Finkener*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1638 (1878).

[12] *N. H. Furman, H. M. State*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 420 (1936).

[13] *C. Wavelet*, Ann. chim. analyt. chim. appl. **5**, 289 (1900).

[14] *F. P. Treadwell*, Manuel de Chimie analytique, 2e Edition française, Dunod Paris, Tome 2, page 401.

[15] *R. Woy*, Chem.-Ztg. **21**, 441 (1897).

[16] *F. Hecht, J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Springer-Verlag Wien, 1940, S. 256.

[17] *G. Embden*, Z. physiol. Chem. **113**, 138, (1921).

[18] *W. Geilman, K. Brünger*, Z. anorg. Chem. **196**, 312 (1931).

[19] *G. R. Davies, G. Morgan*, Analyst **63**, 388 (1938).

[20] *I. P. Alimarin, O. A. Alekseeva*, J. Chem. appl. **12**, 1900 (1939); Chem. Abstr. **34**, 5623, 7777 (1940).

[21] *A. Carnot*, Traité d'analyse des substances minérales. Dunod, Paris, 1904, Tome 2, page 569.

[22] *T. Dupuis, C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **229**, 51 (1949).

[23] *R. Berg*, Das Oxin, 2. Aufl. Enke, Stuttgart, 1938, S. 91.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß.

Von

G. Kainz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Juni 1950.)

Der Aufschluß von organischen Substanzen mittels Kalium, die bekannte *Vohl*sche Reaktion, wurde erstmals von *K. Bürger*[1] für quantitative Bestimmungen, insbesondere Schwefelbestimmungen, verwendet. *W. Zimmermann*[2] hat daraus durch wesentliche Verbesserungen eine schnelle und exakte Schwefelbestimmung entwickelt. Obgleich *K. Bürger* in seiner Arbeit[1] auch die Möglichkeit der Verwendung des Kaliumaufschlusses für Halogenbestimmungen betont, so bedarf es doch erst einer geeigneten Arbeitsmethode zur Aufarbeitung des Aufschlusses, um den Kaliumaufschluß auch für Halogenbestimmungen *praktisch verwenden* zu können*. In der vorliegenden Arbeit habe ich vorerst die Verwendung des K-Aufschlusses zur Bestimmung von Jod in organischen Substanzen näher studiert.

Folgender Arbeitsgang erschien für eine Jodbestimmung einfach und zweckmäßig: Aufschluß der Substanz mit Kalium, Extraktion des Aufschlusses mit Wasser und Oxydation des im filtrierten Wasserauszug

* In dieser Arbeit sei nur auf die Angaben von *K. Bürger*[1] bezüglich der Jodbestimmung eingegangen. *Bürger* bestimmt das durch Aufschluß erhaltene Jodid fällungsanalytisch mit $AgNO_3$. Diese Bestimmung erfordert an sich bereits ein sehr exaktes Arbeiten, da für 1 Relativprozent Jod bei einer Einwaage von 3 mg nur 0,025 ml 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung verbraucht werden. Man wird sich daher bei Jodidbestimmungen zweckmäßig der Oxydation zu Jodat (6 Äquivalente) bedienen. Außerdem scheint die Tatsache, daß sich beim Kaliumaufschluß stickstoffhaltiger Substanzen stets in reichlicher Menge Cyanid bildet, das argentometrisch miterfaßt wird — auch die Verwendung von Na statt K ändert dies nicht vollkommen — die Anwendbarkeit des *Bürger*schen Verfahrens zumindest in der vorliegenden Form überhaupt in Frage zu stellen.

befindlichen Jodids zu Jodat nach *Vieböck-Brecher*[3] unter Ausnützung des günstigen Äquivalenzfaktors. Wie nun die Vorversuche zeigten, bereitet der Kaliumaufschluß selbst nur wenig Schwierigkeiten, doch standen der oben erwähnten Aufarbeitung des Aufschlusses folgende hindernde experimentelle Tatsachen entgegen:

1. Beim Kaliumaufschluß von organischen Substanzen entstehen stets wasserlösliche ungesättigte Krackprodukte (s. auch *W. Zimmermann*[2]), die in der Folge Jod verbrauchen, das homöopolar abgebunden wird und so für die Titration verlorengeht. Daher waren die zuerst von mir erhaltenen Jodwerte stets zu tief. Wie die Versuche zeigten, nehmen diese ungesättigten Verbindungen bei gleicher Beobachtungszeit aus einer vorgelegten Jodlösung um so mehr Jod auf, je höher die Konzentration der Jodlösung ist, bis schließlich vollkommene Absättigung erreicht ist. Diese quantitative Absättigung erfolgt um so schneller, je höher die Jodkonzentration ist. Es war sehr wahrscheinlich, daß unter diesen Bedingungen auch die anderen Halogene, z. B. Brom, an die Krackprodukte angelagert würden. Meine weiteren Versuche zeigten sodann, daß die Halogenanlagerung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und Brom ungefähr der jeweiligen Konzentration des Halogens proportional ist. Als ich daher die Versuchsbedingungen so festlegte, daß die Bromkonzentration gegenüber der Konzentration des intermediär gebildeten Jods stets sehr hoch war*, erfolgte die Oxydation des Jodids zu Jodat trotz Anwesenheit der im Wasserauszug gelösten ungesättigten Krackverbindungen quantitativ, weil die ungesättigten Verbindungen in die Bromderivate übergeführt werden und in der Folge nicht mehr stören können.

2. Beim Kaliumaufschluß stickstoffhaltiger Verbindungen werden so große Mengen an Kaliumcyanid gebildet — die Menge bildet derzeit Gegenstand einer Untersuchung —, daß jede titrimetrische Halogenbestimmung, insbesondere die von *Bürger*[1] diesbezüglich vorgeschlagene argentometrische Fällungstitration, stark gestört wird. Bei der Oxydation des Jodids mit Brom nach *Vieböck-Brecher*[3] hingegen bildet sich bei Anwesenheit von CN' Jodcyan neben Bromcyan. Da JCN und BrCN aus KJ 2 Äquivalente Jod ausscheiden, können hiedurch je nach dem Mengenverhältnis beider beträchtliche Unter- als auch Überwerte erhalten werden. Die daraufhin durchgeführten Versuche, durch Verwendung von Chlor als Oxydans bei hoher Cl_2-Konzentration und sehr gering gehaltener Jodidkonzentration das gesamte CN' ausschließlich als ClCN, das aus KJ kein Jod ausscheidet, abzubinden, scheiterten, da selbst noch Jodat unter Bildung von JCN weiter reagiert[4]. Es blieb daher nur der Ausweg, das Cyanid aus der Lösung zu entfernen. Wie

* Etwa die 10- bis 15fache Menge Brom, die theoretisch für die Oxydation des Jodids zu Jodat berechnet ist, war stets ausreichend.

sich zeigte, läßt sich das CN′ als HCN schon durch 1 bis 2 Min. langes Kochen quantitativ ohne Verlust von HJ entfernen, wenn die Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert wird. Die Oxydation des Jodids kann dann in der oben beschriebenen Weise vorgenommen werden.

3. Der Kaliumaufschluß selbst verläuft meist sehr ruhig und machte nur in den Fällen Schwierigkeiten (z. B. Jodoform), bei welchen die Substanz zu heftig reagierte. In solchen Fällen aber ließ sich die Reaktion durch Zusatz von Soda oder feinem Seesand beliebig dämpfen.

Da Brom oft geringe Mengen Jod enthält, ist es im Interesse einer exakten Bestimmung notwendig, die Brommenge genau dosieren zu können. Hiezu hat sich die im experimentellen Teil beschriebene Tropfflasche sehr bewährt. Eine völlig blindwertfreie Oxydation hingegen ließ sich auf folgende Weise mit *Chlor* durchführen: Verwendet wurde eine gesättigte Lösung von Chlor in Eisessig-Natriumacetat. Nach beendeter Oxydation wurde das Chlor so zerstört, daß bei Anwesenheit von etwas Ameisensäure eine Lösung von Kaliumbromid zugetropft wurde, wobei Brom in statu nascendi durch die Ameisensäure reduziert wurde. Im Blindversuch trat dann keine Bläuung von Jodstärke auf.

Nachdem die zuerst auftretenden experimentellen Schwierigkeiten in der beschriebenen Weise überwunden waren, ließ sich Jod in allen von mir untersuchten organischen Verbindungen in der angegebenen Weise genau bestimmen. Eine Störung durch andere Elemente, soweit sie in organischen Verbindungen vorkommen, insbesondere Halogene und Schwefel, wurde nicht beobachtet. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß es auch bei Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalisalzen verwendbar ist.

Apparatives.

Aufschlußröhrchen (1): Wie bei der Schwefelbestimmung nach *W. Zimmermann*[2]: 8 cm lang, zirka 6 mm lichte Weite und 1 bis 1,2 mm Wandstärke.

Zersetzungseprouvette (2) mit Planboden: 14 mm lichte Weite, zirka 12 cm lang, mit einem seitlichen Glashäkchen versehen.

Filterröhrchen (3) nach *F. Pregl*, auf das mittels eines Gummistopfens ein *Heberrohr* (4) von 4 mm Durchmesser aufgesetzt ist. Das Heberrohr besitzt ein Glashäkchen, woran die Zersetzungseprouvette mit einem Gummiband angehängt wird.

Glastrichter (5) mit langem Stiel von 4 mm Außendurchmesser zum Ausspülen des Aufschlußröhrchens.

Absaugeprouvette (6) mit Ausflußhahn und Maßeinteilung[5].

Titrierkolben mit Schliffstopfen, zweckmäßig in der Ausführungsform nach *W. Zimmermann*[2].

Absaugröhrchen (7), das mittels drei seitlichen Glashäkchen in den Kolbenhals eingehängt werden kann.

Reagenzien.

Kalium, gereinigt durch Einlegen in Petroläther, der mit einigen Tropfen Amylalkohol versetzt ist. Aufbewahrt in Petroläther. Gelangt jeweils in Stücken von zirka 3 × 3 × 7 mm zur Anwendung.

Methylalkohol und Alkohol-Wasser (1 : 1).
Essigsäure (10%ig).
Brom, in der in Abb. 2 beschriebenen Tropfflasche aufbewahrt, oder gesättigte Lösung von *Chlor* in Eisessig-Natriumacetat.
Natriumacetat-Eisessig (10%ig) und Lösung von *Natriumacetat in Wasser* (50%ig).
Kaliumjodid in Wasser (10%ig).
Ameisensäure, konz.
Schwefelsäure, 2 n.
Natriumthiosulfat, 0,02 oder 0,01 n.

Ausführung der Bestimmung.

Der Kaliumaufschluß (s. auch *W. Zimmermann*[2] und *Pregl-Roth*[6]): 3 bis 4 mg Probe werden in einem *Lieb-Krainick*-Röhrchen mit langem Stiel eingewogen und auf den Boden des Aufschlußröhrchens gebracht. Öle wägt man in einem Mikrogläschen ein. Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck saugt man in eine angewärmte Kapillare auf und zentrifugiert die Substanz mittels einer Handzentrifuge auf den Boden der Kapillare. Sodann wird ein Stück Kalium* durch Eintauchen in Petroläther, der mit etwas Alkohol versetzt ist, nochmals gereinigt und kurz auf Filtrierpapier von Petroläther befreit, wobei man es mit einer Pinzette formt. Nach Aufspießen auf ein 2 bis 3 cm langes Glasstäbchen läßt man das Kalium in das Aufschlußröhrchen gleiten. Bei Flüssigkeitskapillaren wird das Kalium auf das geschlossene Ende der Kapillare aufgespießt, so daß die Kapillaröffnung selbst frei bleibt. Nach Zuschmelzen des Aufschlußröhrchens bringt man das Kalium mittels eines Mikrobrenners zum Schmelzen und erhitzt es bis zum Auftreten von Kaliumdämpfen (Röhrchen waagrecht halten). Dann stellt man das Röhrchen unter Drehen steiler und schmilzt den Kaliumring bis zum Röhrchenboden herab, um auch unvergasbare Stoffe zu erfassen. Die Reaktion vollzieht sich so meist unmerklich und nur in einigen Fällen war ein Verpuffen festzustellen. In solchen Fällen konnte die Reaktion durch Zusatz einer Spatelspitze Natriumcarbonat oder feinem Seesand, mit der gepulverten Substanz durch seitliches Klopfen vermischt, beliebig gemäßigt werden.

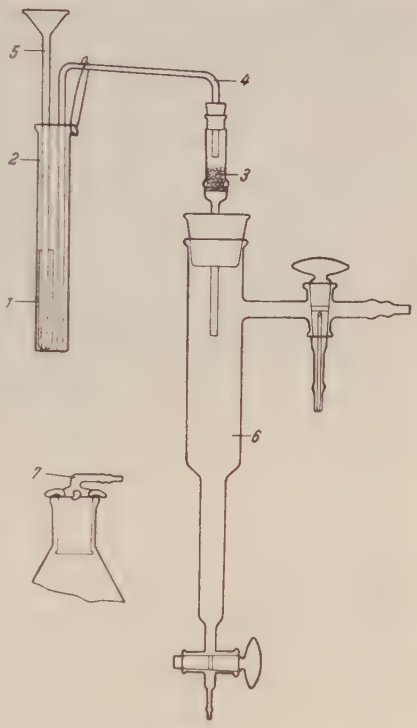


Abb. 1.

* Bis zur endgültigen Zerstörung des Kaliums mit Schutzbrille arbeiten!

Aufarbeitung des Aufschlusses (Vorrichtung s. Abb. 1). Das Röhrchen wird durch Aufschmelzen der Spitze geöffnet und oberhalb des Kaliumringes nach Anritzen mit einem Glasmesser mit einem glühenden Glasstab abgesprengt. Nun stellt man das Aufschlußröhrchen (1) in die Zersetzungseprouvette (2) und läßt 1 ml Alkohol — zweckmäßig aus einem kleinen Tropftrichter — zur Zersetzung des Kaliums zutropfen. Da Kalium gelegentlich nicht völlig durchreagiert, führt man den Glastrichter (5) in das Aufschlußröhrchen ein und läßt durch ihn 1 ml Alkohol-Wasser einfließen. Die Zersetzungseprouvette wird sodann mittels eines Gummibandes an die Absaugvorrichtung (4, 3 und 6) angehängt. Nun füllt man durch den Glastrichter kochendes Wasser, das auf 200 ml einen Tropfen Phenolphthalein enthält, ein, bis das Aufschlußröhrchen bedeckt ist, und saugt nach 2 Min. langem Stehen ab. Falls kein Filterröhrchen mit grobporiger Sinterplatte (3) zur Verfügung steht, kann man auch ein gewöhnliches Filterröhrchen verwenden, das mit einer dünnen Schicht Quarzwolle und darüber mit Seesand, dessen feine Anteile ausgesiebt sind, zirka 1 cm hoch beschickt ist. Diese Filterschicht ermöglicht ein überaus schnelles Filtrieren. Eine Asbestschicht hat sich hiezu nicht so gut bewährt. Die sich ansammelnden Kohleflocken brauchen erst nach etwa fünf Bestimmungen entfernt werden. Man spült durch den Glastrichter solange mit kochendem Wasser nach, bis das Waschwasser nicht mehr von Phenolphthalein gerötet wird (zirka 25 ml Filtrat).

Oxydation des Jodids. Das alkalische Filtrat wird mit 10%iger Essigsäure neutralisiert (zirka 1,5 ml notwendig) und mit 0,5 ml im Überschuß angesäuert. Bei Abwesenheit von CN' kann das Filtrat sofort in die vorbereitete Brom-Eisessiglösung (3 ml Natriumacetat-Eisessig und 10 bis 15 Mikrotropfen Brom) *tropfenweise und unter Umschütteln* abgelassen werden. Bei N-haltigen Substanzen muß man vorher zur Entfernung des CN' die wie oben angesäuerte Lösung 1 bis 2 Min. lang kochen (Siedesteinchen). Dabei wird in den Kolben das mit einer Wasserstrahlpumpe verbundene Absaugröhrchen (7) eingehängt und *schwach* Luft durchgesaugt. Die Oxydation kann in diesem Fall auch so vorgenommen werden, daß das Oxydationsgemisch *in einem Guß* zur Jodidlösung dazugegeben wird. Nach Zugabe von 2 ml gesättigter Natriumacetatlösung zerstört man das Brom in üblicher Weise mit Ameisensäure. Hierauf setzt man 2 ml Kaliumjodidlösung und 5 ml Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gegen Stärke.

Anmerkung. Da Brom gelegentlich nicht völlig blindwertfrei ist, so ist der Blindwert des Broms für die Tropfenanzahl, die auch bei der Bestimmung verwendet wird, zu ermitteln. Für die Aufbewahrung und Dosierung des Broms hat sich eine Tropfflasche mit eingeschmolzener

Pipette (Abb. 2) in der beschriebenen Form bewährt. Die Kappenschliffe sind mit Paraffin gefettet und daher vollkommen dicht. Zur Bromentnahme wird die Glaskappe gegen eine Schliffhülse, die mit einer Gummikappe versehen ist, ausgetauscht. Die Pipettenspitze der Tropfflasche hat einen Außendurchmesser von zirka 2 mm und ein Mikrotropfen Brom entspricht zirka 4 λ (10 bis 15 mg Brom).

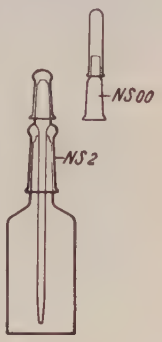


Abb. 2.

Oxydation mit Chlor. Als Oxydans, insbesondere zur Bestimmung von geringen Mengen Jod, eignet sich Chlor in Eisessig-Natriumacetat. Hiezu wird eine Lösung von Eisessig-Natriumacetat mit Chlor (aus $KMnO_4$ – HCl) gesättigt. Zur Gehaltsbestimmung der Chlorlösung wird 0,1 ml der Lösung mit Kaliumjodid umgesetzt und mit Thiosulfat (0,02 n) titriert. Unter Zugrundelegung des Titrationsergebnisses wird eine dem oben angeführten Bromgehalt äquivalente Menge der Oxydationslösung verwendet. Man läßt wie bei der Bromoxydation das jodidhaltige Filtrat in das Oxydationsgemisch eintropfen. Dann setzt man 3 ml gesättigte wäßrige Natriumacetatlösung und 3 bis 4 Tropfen Ameisensäure zu und gibt unter Umschwenken tropfenweise eine gesättigte Kaliumbromidlösung zu. Nach Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure wird in üblicher Weise titriert. Bei der Berechnung braucht kein Blindwert in Rechnung gestellt werden.

Fehlergrenze der Bestimmung: $\pm$ 0,1% Jod.

Zeitdauer bei nicht stickstoffhaltigen Substanzen: 20 bis 30 Min., bei stickstoffhaltigen Substanzen: 30 bis 35 Min.

Beleganalysen.

Substanz	Formel	% Jod	
		Berechnet	Gefunden
Jodphenacylbromid	C_8H_6OBrJ	39,05	39,16
Phenyldimethyljodpyrazolon	$C_{11}H_{11}ON_2J$	40,41	40,54
Jodresorcindimethyläther	$C_8H_9O_2J$	48,08	48,23
Jodbenzoesäuremethylester	$C_8H_7O_2J$	48,44	48,47
Jodmethylat von Dihydro-des-N-dimethyl-hydrocytisin	$C_{15}H_{32}N_2J_2$	51,33	51,38
Jodanisol	C_7H_7OJ	54,23	54,24
Synthetisches Produkt	$C_{16}H_{38}N_2J_2$	57,51	57,45
Jodmethylbenzol	C_7H_7J	58,22	58,24
Jodbenzol	C_6H_5J	62,22	62,30
Jodoform	CHJ_3	96,67	96,55

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfaches Mikroverfahren zur Bestimmung von organisch gebundenem Jod aufgezeigt: Nach Aufschluß der Substanz mit Kalium wird nach Zerstörung desselben mit kochendem Wasser eluiert und in einer geeigneten Auswasch- und Filtriervorrichtung abfiltriert. Die Oxydation mit Brom wird in der Weise vorgenommen, daß stets ein großer Bromüberschuß bei sehr gering

gehaltener Jodkonzentration vorhanden ist, wodurch eine Störung durch wasserlösliche ungesättigte Krackprodukte verhindert wird. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen wird das störende Cyanid vor der Oxydation durch Kochen der schwach angesäuerten Lösung entfernt. Ferner wird auf eine blindwertfreie Oxydation des Jodids mittels Chlor-Eisessig hingewiesen.

Summary.

A simple micro procedure for the determination of organically bound iodine is described. After disintegrating the sample with potassium and destroying the latter, the mass is eluted with hot water and filtered in a suitable washing and filtering set-up. The oxidation with bromine is carried out in such fashion that there is always a large excess of bromine while the concentration of iodine is kept low. In this way, there is no interference by water-soluble unsaturated cracking products. With compounds containing nitrogen, the interfering cyanide is removed, prior to the oxidation, by boiling the weakly acidified solution. Reference is also made to the results of a blank test-free oxidation of the iodide by means of chlorine-glacial acetic acid.

Résumé.

On présente dans ce travail une microméthode simple de dosage de l'iode lié dans les matières organiques. Après minéralisation de la substance avec le potassium, destruction de celui-ci par l'eau bouillante, on reçoit dans un laveur et un dispositif de filtration. L'oxydation par le brome est entreprise de façon qu'au lieu d'un grand excès de brome à côté d'une faible concentration en iode, on empêche le trouble par le produit de cracking non saturé, soluble dans l'eau. Chez les composés azotés, le cyanure gênant est éliminé avant l'oxydation par l'ébullition de la solution faiblement acidulée. Enfin, on montre, à l'aide de l'acide acétique cristallisable chloré, l'oxydation de l'iodure sur un échantillon témoin.

Literatur.

[1] *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944).

[2] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).

[3] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[4] *R. Lang*, Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922).

[5] *H. Ballczo*, Mikrochem. **26**, 250 (1939).

[6] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag Wien, 1947, S. 156.

Aus dem Entwicklungs-Laboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Graz, Lack- und Farbenwerke.

Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. II.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 7. Juni 1950.)

Die Bestimmung des Eisens durch oxydimetrische Titration nach vorheriger Überführung in die zweiwertige Stufe wurde in der ersten Mitteilung[1] behandelt. In einer weiteren Veröffentlichung hat der Verfasser[2] dargelegt, daß mittels der Mikro-R-Bürette eine rasche und einfache titanometrische Bestimmung durchgeführt werden kann. Mit beiden Methoden ist es unmöglich, in nitrathaltigen Lösungen zu arbeiten. Es muß daher beim Aufschluß der Probe bzw. beim Zurichten der Titrationslösung auf Salpetersäure verzichtet werden oder, wenn diese nicht zu umgehen ist, durch langwieriges Eindampfen für ihre Vertreibung gesorgt werden.

Nun haben aber schon vor längerer Zeit *Bradbury* und *Edwards*[3] eine Methode mitgeteilt*, bei der das Eisen(3) mittels Quecksilber(1)-nitratlösung in Anwesenheit von Thiocyanaten in salpetersaurer Lösung titriert wird. Hierbei hat man überdies den Vorteil, daß die reduzierende Maßlösung ihren Titer über lange Zeit konstant hält. Ein Nachteil ist, daß Chlor- bzw. Sulfationen in einer Konzentration höher als n/10 störend wirken und zu niedrige Ergebnisse verursachen.

Soweit zugänglich, war in der Literatur von einer Übertragung dieser Titration in den Mikromaßstab nichts zu finden. Es schien aber durchaus lohnenswert, diese für manche Fälle sehr willkommene Methode vom mikrochemischen Standpunkt aus zu bearbeiten. Dies um so mehr, als die der Bestimmung zugrunde liegenden Redoxreaktionen theoretisch

* Die Originalarbeit war nicht zugänglich. Die Kenntnis der Makrovorschrift stammt aus *Belcher* und *Thompson*[5]. Für deren Übermittlung sowie eine anregende Korrespondenz über das Thema darf ich Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* (Wien) auch hier herzlichst danken.

beachtenswert sind, worüber *A. Klemenc*[4] interessante Betrachtungen angestellt hat. Zudem war zu erwarten, daß auf dem Mikrowege sich die Anwendung erweitern läßt, da man chlorid- bzw. sulfathaltige Lösungen durch Verdünnen leicht unter die störende Konzentration von n/10 bringen kann, da die Titration gegen Verdünnung nicht sehr empfindlich ist.

Experimentelles.

Eine n/100-Quecksilber(1)-lösung wird hergestellt, indem man zirka 3 g Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure löst und zu 1 Liter auffüllt. Die Menge der Salpetersäure ist so zu bemessen, daß der HNO_3-Gehalt der fertigen Maßlösung ungefähr 3 bis 4% beträgt. Der Titer der Lösung wird gegen eine Eisen(3)-lösung bekannten Gehaltes gestellt.

Eine n/100-Eisen(3)-lösung erhält man durch Auflösen der berechneten Menge an *Mohr*schem Salz in verdünnter Salpetersäure. Zur Oxydation wird einige Zeit gekocht und nach dem Abkühlen aufgefüllt.

Die Durchführung der Titration gestaltet sich wie nachstehend beschrieben. Die schwach salpetersaure Eisenlösung wird mit einigen Tropfen 30- bis 40%iger wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung versetzt und unter gutem Rühren die Maßlösung zulaufen gelassen. Solange die Rotfärbung noch kräftig ist, kann schnell titriert werden. Gegen Ende ist aber nach jedem Tropfen einige Zeit zu warten, da dann das Abblassen der Farbe nur langsam vor sich geht. Der Endpunkt wird durch das Verschwinden der Rosafärbung angezeigt. Ist die Thiocyanatlösung nicht völlig eisenfrei, dann muß sie in jeweils gleichen Mengen mittels Pipette zugegeben werden. Für diese Menge (zirka 0,1 bis 0,5 ml) ist eine Indikatorkorrektur zu ermitteln und entsprechend in Rechnung zu setzen.

Die Reoxydation des Eisens durch die Salpetersäure tritt in der austitrierten Lösung erst nach einigem Stehen ein, so daß das langsame Titrieren gegen Ende ohne Schaden ist. Wird zum Schluß zu rasch gearbeitet, dann wird die Lösung trübe und die Bestimmung muß wiederholt werden. Eine minimale, meist ganz leicht rotstichige Opaleszenz tritt auch bei sehr langsamem Arbeiten bisweilen auf. Sie ist auf das Resultat der Analyse ohne Einfluß, soferne man sie nicht mit der Rosafärbung des Eisen-Thiocyanatkomplexes verwechselt, was aber bei einiger Übung gänzlich ausgeschlossen ist.

Die Ergebnisse sind recht gut. Tabelle 1 zeigt einige Werte. Die Analysen einer $FeCl_3$-Lösung bekannten Gehaltes sind in Tabelle 2 angeführt. Die anfangs ziemlich hohen Cl'-Konzentrationen wurden durch Verdünnen unter die Störgrenze gedrückt. Auch sehr geringe Eisenmengen lassen sich noch recht gut bestimmen. Es wurde mit einer Hg(1)-lösung der Normalität 0,016 aus der Membranbürette nach *Gorbach*[6]

titriert. Vorgelegt wurde n 1000-Eisenlösung, die durch Verdünnung der obigen Stammlösung erhalten worden war. Bei sorgfältigem Arbeiten sind die Resultate auf einige Gamma genau (Tabelle 3).

Tabelle 1. Titration von n/100-Eisen(3)- mit n/100-Quecksilber(1)-lösung.

vorgelegt ml n/100 $Fe^{\cdots}$	verbraucht ml n/100 $Hg^{\cdot}$	Differenz in ml
0,50	0,55	+ 0,05
1,00	1,08	+ 0,08
2,00	2,03	+ 0,03
3,00	3,00	± 0,00
5,00	5,01	+ 0,01
8,00	8,02	+ 0,02
11,00	11,00	± 0,00
14,00	13,96	— 0,04

Tabelle 2. Bestimmung von Eisen in chlorhaltiger Lösung.

mg Fe		Differenz in mg
gegeben	gefunden	
12,43	12,43	± 0,00
7,62	7,58	— 0,04
1,52	1,53	+ 0,01

Tabelle 3. Bestimmung kleiner Eisenmengen mit 0,016 n-$Hg^{\cdot}$-Lösung aus der *Gorbach*-Bürette.

γ Eisen		Differenz in γ
gegeben	gefunden	
56	53	— 3
84	81	— 3
112	112	± 0
140	141	+ 1
168	172	+ 4

Zusammenfassung.

Die von *Bradbury* und *Edwards* geschaffene mercurimetrische Eisenbestimmung wird mikrochemisch durchgeführt. Es werden gute Ergebnisse auch bei sehr geringen Eisenmengen erhalten.

Summary.

The *Bradbury* and *Edwards* mercurimetric procedure for determining iron is conducted microchemically. Satisfactory results were obtained even with low quantities of iron.

Résumé.

Le dosage mercurimétrique du fer créé par *Bradbury* et *Edwards* est adapté à la microchimie. On obtient ainsi de bons résultats avec de très petites quantités de fer.

Literaturverzeichnis.

[1] *H. Flaschka*, Mikrochem. **35**, 56 (1950).
[2] *H. Flaschka*, Mikrochem. (im Druck).
[3] *F. R. Bradbury* und *G. E. Edwards*, J. Soc. Chem. Ind. **59**, 96 (1940).
[4] *A. Klemenc*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 229 (1949).
[5] *R. Belcher* und *M. B. Thompson*, An Introduction to Quantitative Inorganic Analysis, Blackie & Son Limited, London und Glasgow, 1946.
[6] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1944).

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris.

Sur la précipitation et le dosage du Béryllium à l'état d'oxyde.

Par

Thérèse Dupuis (née **Duval**).

Avec 21 figures.

(Reçu le 13 juin 1950.)

Nous avons voulu fixer, à l'aide de la thermobalance de *Chevenard*, la température à partir de laquelle les précipités (notamment ceux d'hydroxyde) devaient être chauffés avant leur pesée. On sait que, d'une part, l'hydroxyde de béryllium est difficile à filtrer, que, d'autre part, l'oxyde qui en résulte est extrêmement hygroscopique tant qu'il n'a pas été porté à une température que certains estiment à 1200°. C'est pourquoi, nous avons étudié les précipitants connus de l'hydroxyde, en avons essayé de nouveaux pour l'examen de leur filtrabilité plus ou moins bonne et pour trouver la température minimum à laquelle il faut opérer pour avoir le poids constant d'oxyde. Incidemment, nous avons observé qu'il n'était pas nécessaire qu'un précipité fût parfaitement cristallisé pour filtrer facilement. Nous commencerons par étudier les précipités obtenus avec l'ammoniaque, à température ordinaire et à l'ébullition et nous les comparerons avec l'hydroxyde précipité par un courant d'air chargé d'ammoniac; après quoi, nous passerons en revue les précipitants suivants:

Cyanate de potassium.
Benzoate d'ammonium.
Hexaméthylène tétramine.
Acide sélénieux.
Nitrite d'ammonium.
Tannin.
Carbonate de guanidinium.
Mélange iodure-iodate.
Carbonate d'ammonium.
α-Picoline.
Monoéthylamine.
Carbonate d'hydrazinium.
Sulfure d'ammonium.
Sulfite de sodium.
Soude (*Haber* et *van Oordt*).
Soude (*Britton*, *Gmelin*).
Oxine.

1° *Précipitation par l'ammoniaque, à température ordinaire.*

Nous suivons le mode opératoire de *Bleyer* et *Boshart*[1] qui donne un précipité quantitatif (réaction négative avec l'aluminon), mais se déposant très lentement. La courbe de thermolyse correspondante est sans cesse décroissante; le poids constant est long à s'établir; à 951°, l'oxyde résiduel contient encore une trace d'humidité. Les singularités de cette courbe ont été récemment étudiées en détail par M^me^ *Dominé-Bergès*[16] qui obtenait le poids constant à 900°. D'ailleurs, dans certains cas, l'oxyde s'obtient dès 851° (Fig. 1).

2° *Précipitation par l'ammoniaque, à l'ébullition.*

Dans ce cas, et en présence de sels ammoniacaux, le précipité se déposant bien, peut être filtré plus rapidement. La courbe tracée (Fig. 2) présente exactement la même allure que la précédente, sauf que l'oxyde s'obtient dès 595°, à l'état sec.

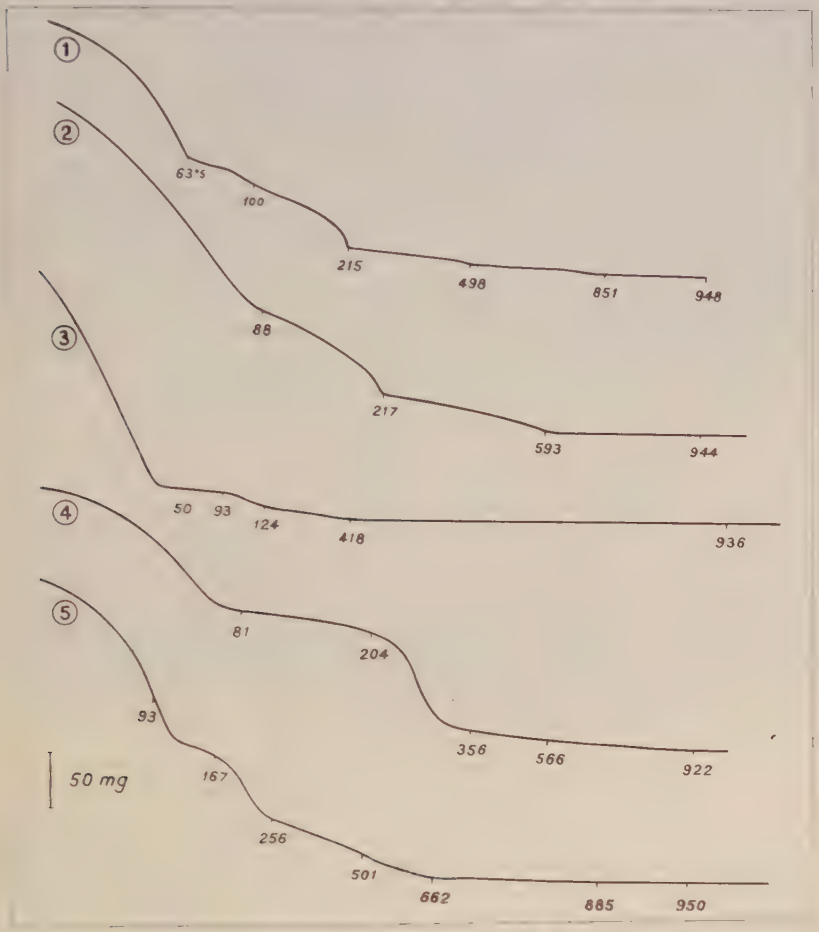
Donc, la précipitation de l'hydroxyde de béryllium par l'ammoniaque doit se faire, de préférence, à l'ébullition. L'aluminon conduit encore à une réaction négative dans la liqueur filtrée.

3° *Précipitation par le gaz ammoniac.*

L'opération s'effectue à froid, suivant la technique utilisée par *Trombe*[2] (technique que nous avons employée, d'autre part, pour le dosage de l'aluminium, du scandium, du gallium, du titane et du chrome), en faisant barboter dans la solution à doser, un lent courant d'air chargé de vapeurs ammoniacales. L'appareil mis en œuvre est un flacon laveur à rodage externe, ce qui permet de recueillir et de laver le précipité plus commodément. L'aspect du dépôt est tout différent de celui de l'alumine obtenue dans les mêmes conditions[17]; il forme d'abord un louche, puis, se rassemble au fond du vase. La filtration sur papier Durieux N° 111 rouge, s'effectue en une demi-heure environ et le liquide filtré, parfaitement limpide, ne contient plus de béryllium. Le liquide de lavage (eau chaude légèrement ammoniacale + nitrate d'ammonium à 3%) n'en contient pas non plus. La courbe de thermolyse (Fig. 3) montre que le précipité évacue l'eau et les sels ammoniacaux adsorbés jusqu'à 100° environ, température à laquelle un point d'inflexion indique l'existence de l'hydroxyde $Be(OH)_2$, qui perd une molécule d'eau combinée entre 100 et 418°, en fournissant l'oxyde BeO dont le palier horizontal commence à cette dernière température. Celle-ci est la plus basse de toutes celles que nous ayons observées au cours de cette étude.

La parfaite filtrabilité de ce précipité nous avait fait penser qu'il devait être bien cristallisé; cela nous a conduit à comparer son spectre de *Debye-Scherrer* avec celui de l'hydroxyde λ (précipité avec la soude)

(Fig. 21) qui est bien connu. L'opération a été réalisée avec la raie $K\alpha$ du cuivre, en y adjoignant d'ailleurs les précipités obtenus avec le nitrite et le carbonate d'ammonium dont il est question plus loin.



Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de béryllium.
(1) Précipité par l'ammoniaque, à froid, (2) par l'ammoniaque, à chaud, (3) par le gaz ammoniac, (4) par le cyanate de potassium, (5) par le benzoate d'ammonium.

L'hydroxyde α (par la soude) donne, en particulier, une raie pour $\theta = 20° 57'$, ce qui correspond à $d_{pqr} = 2{,}15$ Å. Les spectres des trois autres corps montrent que ceux-ci ne sont pas cristallins; ils sont formés de deux ou trois bandes floues et ne possèdent en commun que la raie précitée. La taille des molécules influe donc plus que leur arrangement suivant un réseau pour expliquer le comportement parfait pour la gravimétrie, du précipité d'hydroxyde de béryllium formé suivant la méthode de *Trombe*.

4° *Précipitation par le cyanate de potassium.*

Par analogie avec l'aluminium, nous avons essayé d'utiliser le cyanate de potassium CNOK, comme agent précipitant et hydrolytique, mais, la méthode est beaucoup moins satisfaisante. Le précipité formé à la température du bain-marie, au bout d'une demi-heure, par addition d'une solution aqueuse de cyanate à une solution de chlorure de béryllium, amenée juste à neutralité par le carbonate de sodium, est rapidement filtrée. La courbe de thermolyse relative à ce précipité (Fig. 4) est décroissante jusqu'à 922°, température d'obtention de l'oxyde BeO pur. Le corps de départ correspond à la composition $Be(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$ et l'existence de l'hydroxyde $Be(OH)_2$ lui-même est indiquée par un point d'inflexion vers 200°.

Il est de toute évidence que le précipité obtenu n'est pas quantitatif; son caractère de filtrabilité est variable suivant son âge; abandonné à lui-même dans le liquide de précipitation, le dépôt repasse complètement en solution en une douzaine d'heures; comme il conduit à l'oxyde à une très haute température, nous proposons de le délaisser.

5° *Précipitation par le benzoate d'ammonium.*

D'après *Jewsbury* et *Osborn*[3], le béryllium se sépare de l'aluminium par le benzoate d'ammonium, en solution tamponnée à p_H 3,5—4,0, sous forme d'un mélange d'hydroxyde et de benzoate.

Le précipité se dépose bien en gros flocons; le liquide surnageant est parfaitement limpide. La courbe relative à ce mélange (Fig. 5), sans cesse décroissante, montre que le poids constant est atteint à 885°.

Cette méthode nous paraît intéressante à divers points de vue et digne d'être conservée.

6° *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine.*

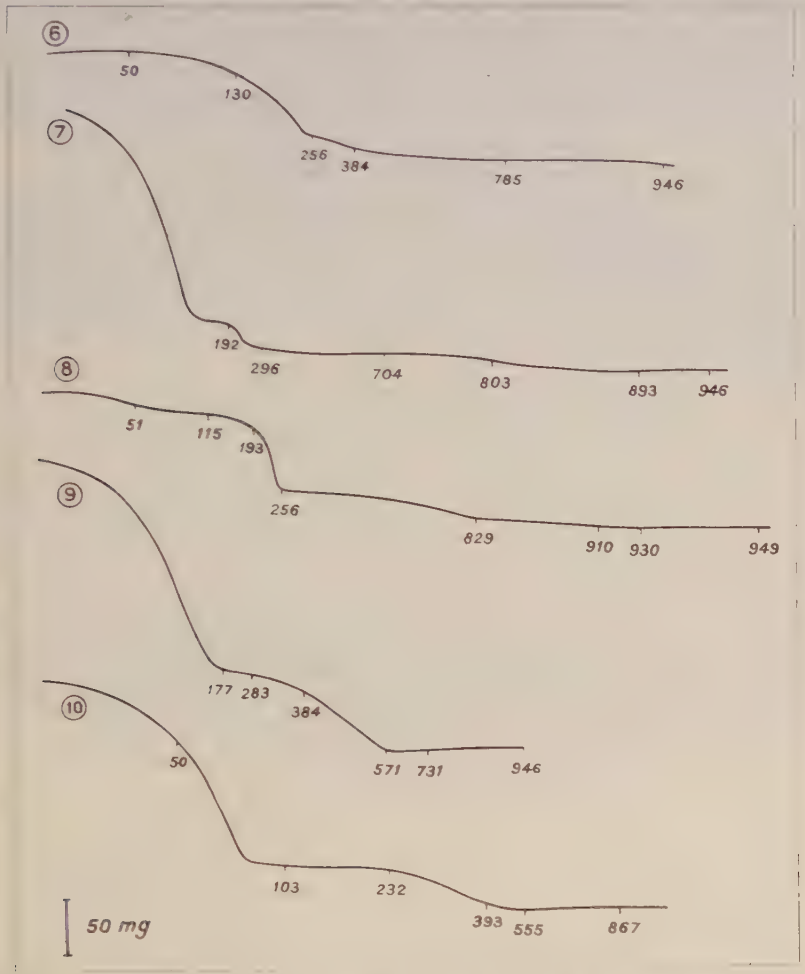
Au contraire, la précipitation suivant *Akiyama*[4] avec cette base, est à déconseiller, comme l'a déjà supposé *K. E. Stumpf*[5] dans le Traité de *Fresenius* et *Jander*; en effet, quoique le précipité se dépose facilement, il faut remarquer que la réaction est incomplète; le béryllium se décèle alors dans la liqueur filtrée; la courbe de thermolyse (Fig. 6) effectuée à partir d'un produit sec, perd du poids dès la température ordinaire et n'est pas encore déshydraté à 950°.

Après des essais divers, nous n'avons pu réussir à précipiter le béryllium par *l'urée*. Il y a peut être là un moyen simple de séparer l'aluminium et le béryllium.

7° *Précipitation par l'acide sélénieux.*

En suivant le mode opératoire de *Kota*[6], nous obtenons un précipité quantitatif, plus facile à filtrer que lorsqu'il est obtenu avec l'ammoniaque

seule. L'eau retenue s'échappe dès la température ordinaire et l'oxyde BeO s'obtient à 900°. La courbe tracée (Fig. 7) présente deux points



Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de béryllium.
(6) Précipité par l'hexaméthylène tétramine, (7) par l'acide sélénieux, (8) par le nitrite d'ammonium, (9) par le tannin, (10) par le carbonate de guanidinium.

d'inflexion, l'un à 159°, l'autre à 425° ; ce dernier correspond à la composition $BeO \cdot {}^1/_2\, H_2O$; l'autre ne s'accorde pas avec une composition simple.

8° *Précipitation par le nitrite d'ammonium.*

Nous avons suivi les indications de *Moser* et *Singer*[7]; d'après ces auteurs, le corps précipité par le nitrite d'ammonium, au sein d'une

liqueur chauffée à 70° par un courant d'air, représente la forme d'hydroxyde α cristallisé. Le précipité est en effet facile à filtrer mais le spectre de *Debye* et *Scherrer* (Fig. 21 B) montre qu'il s'agit d'un corps amorphe. La courbe de thermolyse (Fig. 8) qui indique la composition $Be(OH)_2$ par un changement de pente vers 175°, est sans cesse décroissante jusqu'à 930°, température à laquelle commence le palier de l'oxyde.

9° *Précipitation par le tannin.*

Toujours d'après le mode opératoire de *Moser* et *Singer*[7], on obtient un hydroxyde retenant énormément de tannin malgré de nombreux lavages à l'eau chaude. Sur la courbe de thermolyse (Fig. 9), on observe d'abord le départ d'eau et de réactif adsorbés, d'une manière rapide jusqu'à 571°, puis, le palier horizontal correspondant à l'oxyde. Cette méthode est excellente.

10° *Précipitation par le carbonate de guanidinium.*

D'après *Jilek* et *Kota*[8], le carbonate de guanidinium précipite un carbonate basique de béryllium plus ou moins hydrolysé. La courbe de la figure 10 indique que l'on peut peser, après séchage du résidu d'oxyde, à 555°. La nature du précipité dépend beaucoup de la qualité et de l'âge du réactif.

11° *Précipitation par le système iodure-iodate.*

La méthode due à *Glassmann*[9] permet d'obtenir un précipité quantitatif, se déposant bien et filtrant rapidement; la courbe de thermolyse (Fig. 11) indique 925° pour température d'obtention de l'oxyde BeO et présente un point d'inflexion vers 190° pour la composition $Be(OH)_2$.

12° *Précipitation par le carbonate d'ammonium.*

Le précipité formé à l'ébullition, d'après *Haber* et *van Oordt*[10] se dépose et filtre très rapidement, sensiblement comme celui que l'on prépare avec l'ammoniac. La courbe enregistrée (Fig. 12) donne 817° pour le début du palier de l'oxyde BeO et ne montre aucun accident pour la composition $Be(OH)_2$; par contre, le corps de départ possède la composition $Be(OH)_2 \cdot H_2O$ déjà rencontrée; l'eau qu'il retient s'échappe assez rapidement dès qu'on le chauffe. Sur la figure 21 C, on peut voir que le précipité obtenu par cette méthode ne donne pas le spectre de *Debye* et *Scherrer* d'un corps parfaitement cristallisé; ce n'est donc vraisemblablement pas de l'hydroxyde de béryllium α.

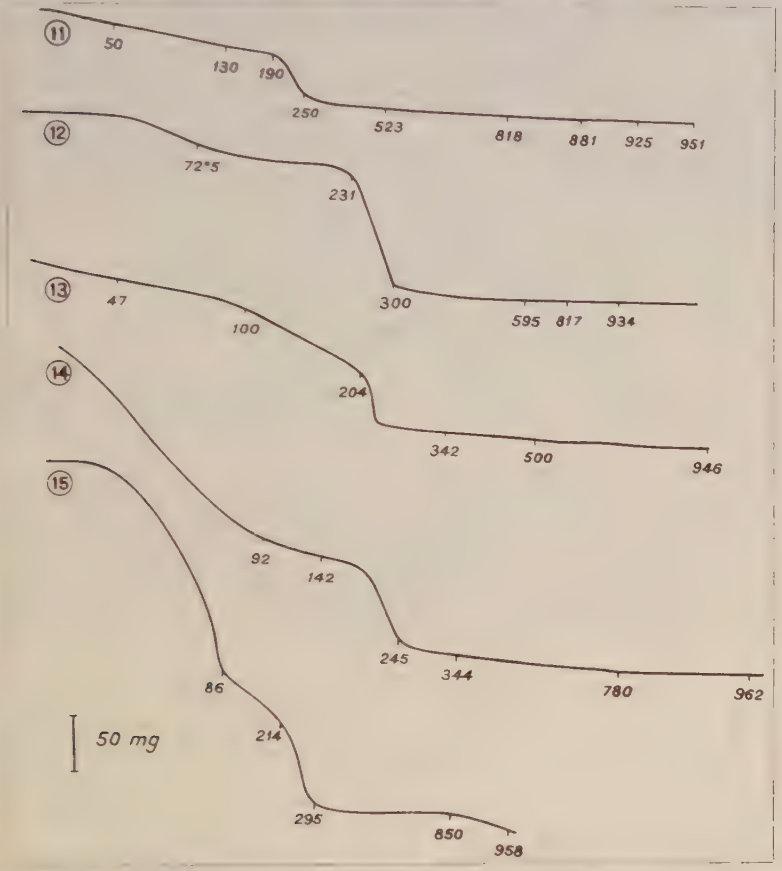
13° *Précipitation par l'α-picoline.*

La courbe (Fig. 13) enregistrée avec un précipité préparé suivant *Ostroumov* et coll.[11], est constamment décroissante jusqu'à 946°. La

méthode est utile pour la séparation de nombreux métaux, mais, il faudra chauffer au moins à 1000° pour être bien sûr d'obtenir un oxyde sec.

14° *Précipitation par la monoéthylamine.*

Le précipité formé d'après *Akiyama* et *Mine*[12], d'une manière quantitative, peut être filtré au bout d'une heure si la digestion s'effectue à



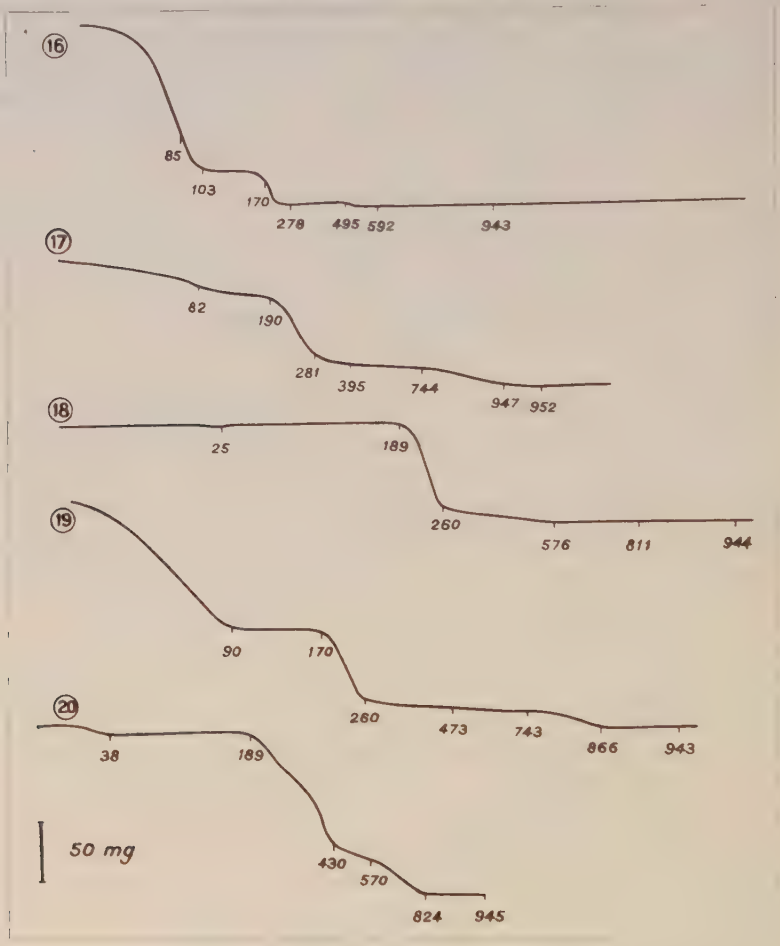
Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de béryllium.
(11) Précipité par le système iodure-iodate, (12) par le carbonate d'ammonium, (13) par l'α-picoline, (14) par la monoéthylamine, (15) par le carbonate d'hydrazinium.

la température du bain-marie. La courbe de la figure 14 donne 780° pour le début du palier de l'oxyde et elle ne présente aucun autre accident sauf peut être un ralentissement de la déshydratation à partir de 240 .

15° *Précipitation par le carbonate d'hydrazinium.*

Le précipité obtenu d'après les mêmes auteurs[13] fournit une courbe de thermolyse (Fig. 15) sur laquelle on voit que le poids constant n'est

pas encore atteint à 958°; la courbe présente à 295° un changement de pente et le reste de l'eau s'évacue beaucoup plus lentement.



Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de béryllium.
(16) Précipité par le sulfure d'ammonium, (17) par le sulfite de sodium, (18) par la soude (*Haber et van Oordt*), (19) par la soude (*Gmelin, Britton*), (20) par l'hydroxy-8 quinoléine.

16° *Précipitation par le sulfure d'ammonium.*

Le produit précipité d'après *Bleyer* et *Boshart*[1] contient du soufre qui s'échappe dès que l'on place le précipité dans le four. L'oxyde BeO s'obtient débarrassé de toute impureté à partir de 592 (Fig. 16).

17° *Précipitation par le sulfite de sodium.*

Nous avons essayé de précipiter le béryllium par le sulfite de sodium en présence d'alcool, de façon que la richesse de celui-ci soit 50% dans

la liqueur. Le précipité est quantitatif, se filtre bien, se lave avec l'alcool à 50%. Avec une poudre paraissant bien sèche, la courbe enregistrée (Fig. 17) montre, qu'en réalité, le corps perd du poids dès la température ordinaire; on ne peut obtenir l'oxyde sec qu'après maintien en thermostat à 960°, pendant un quart d'heure. Vers 190°, la formule du précipité s'accorde avec $Be(OH)_2$ et la molécule d'eau de constitution s'échappe alors rapidement jusqu'à 281°, puis, plus lentement ensuite.

18 *Précipitation par la soude (procédé Haber et van Oordt).*

Le précipité obtenu d'après ces auteurs[14] est bien cristallisé comme nous l'avons vérifié à l'aide du spectre de *Debye* et *Scherrer* (Fig. 21 D);

Fig. 21. Spectres de *Debye-Scherrer* (dessinés).
A Précipité par l'ammoniac, B par le nitrite d'ammonium, C par le carbonate d'ammonium, D par la soude.

il s'agit de l'hydroxyde β. La courbe de la figure 18 montre, en effet, que le corps de départ s'accorde bien avec $Be(OH)_2$, stable de 25 à 180°; l'eau de cristallisation part rapidement jusqu'à 260°, puis, plus lentement ensuite, pour conduire au palier horizontal de l'oxyde dès 576°.

19° *Précipitation par la soude (procédé Gmelin, Britton).*

D'autre part, en suivant la méthode de *Gmelin*[18] ou de *Britton*[19], on obtient un précipité facile à traiter et fournissant une courbe assez analogue à la précédente. Entre 90° et 170°, un palier presque horizontal semble délimiter la zone d'existence de l'hydroxyde $Be(OH)_2$; la perte d'eau, rapide jusqu'à 260°, devient plus lente jusqu'à 866° où commence le palier horizontal de l'oxyde.

20° *Précipitation par l'hydroxy-8 quinoléine.*

Le précipité obtenu en suivant les indications de *Kolthoff* et *Sandell*[15] fournit une courbe de thermolyse (Fig. 20) qui présente deux paliers

horizontaux; le premier s'étend de 40 à 145°, mais, ne correspond pas à la composition $(C_9H_6ON)_2Be$, mais, à un produit de poids moléculaire deux fois moindre environ. Le 2e palier commence à 824° et satisfait à l'oxyde BeO.

On ne peut donc pas se servir, comme on le savait déjà, du précipité en vue de la pesée; c'est pourquoi, nous avons tenté d'effectuer la précipitation dans le barboteur à ammoniac déjà signalé plus haut, tout en le maintenant à 70°, au bain-marie. Le dépôt se filtre très bien, mais, contrairement à celui de *Kolthoff* et *Sandell*, il se sublime avec la plus grande facilité et le creuset est vidé complètement à 170°, de sorte que le procédé est inutilisable.

Le tableau suivant rassemble les températures minima auxquelles il faut porter les différents précipités pour obtenir un poids constant en oxyde, suivant les différents précipitants utilisés:

Ammoniaque, à froid	851°	Mélange iodure-iodate	925°
Ammoniaque, à l'ébullition .	595°	Carbonate d'ammonium ...	817°
Ammoniac à 15°	418°	α-Picoline	1000°
Cyanate de potassium	922°	Mono-éthylamine	780°
Benzoate d'ammonium	885°	Carbonate d'hydrazinium ..	1000°
Hexaméthylène tétramine ..	1000°	Sulfure d'ammonium.....	592°
Acide sélénieux.....	900°	Sulfite de sodium	970°
Nitrite d'ammonium	1000°	Soude (*Haber* et *van Oordt*) .	576°
Tannin	571°	Soude (*Gmelin*, *Britton*) ...	866°
Carbonate de guanidinium..	555°	Hydroxy-8 quinoléine	824°

Résumé.

L'auteur a tracé à l'aide de la thermobalance de *Chevenard*, la courbe de pyrolyse, jusqu'à 1000° environ, des différents corps obtenus en vue de doser le béryllium par pesée de son oxyde. On trouve dans le tableau ci-dessus les températures minima auxquelles on obtient pratiquement cet oxyde. Certaines méthodes de précipitation sont nouvelles: ainsi, le précipité formé avec le gaz ammoniac filtre aisément, mais, cependant, l'étude de son spectre de *Debye* et *Scherrer* n'indique pas qu'il soit pour cela cristallisé sous forme d'hydroxyde α.

Zusammenfassung.

Die nach verschiedenen Fällungsverfahren bei der gravimetrischen Bestimmung des Berylliums als Oxyd erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe der Thermowaage von *Chevenard* bis zu einer Temperatur von etwa 1000 untersucht und ihre Gewichtsabnahmekurven beschrieben. In einer Tabelle sind die verschiedenen Minimaltemperaturen angegeben, die zur Gewinnung des Oxyds praktisch erforderlich sind. Manche der angeführten Fällungsmethoden sind neu. Der mit gasförmigem Ammoniak erhaltene Niederschlag ist gut filtrierbar; aber das *Debye-Scherrer*-Spektrum deutet nicht auf dessen Kristallisation in Form des α-Hydroxyds.

Summary.

The author has traced, with the aid of the *Chevenard* thermobalance, the pyrolysis curve, up to arround 1000° C, of different compounds obtained with the intention of determining beryllium by weighing its oxide. The accompanying table gives the minimum temperatures at which this oxide is obtained in practice. Certain methods of precipitation are new; thus the precipitate produced by means of ammonia gas filters easily, but the study of its spectrum by *Debye* and *Scherrer* does not indicate that it may because of that crystallize in the α-hydroxide form.

Bibliographie.

[1] *B. Bleyer* et *K. Boshart*, Z. analyt. Chem. **51**, 748 (1912).
[2] *F. Trombe*, C. r. acad. sci., Paris **215**, 539 (1942); **216**, 888 (1943); **225**, 1156 (1947).
[3] *A. Jewsbury* et *G. H. Osborn*, Analyt. Chim. Acta **3**, 642 (1949).
[4] *T. Akiyama*, J. Pharmac. Soc. Japan **56**, 893 (1936); **57**, 19 (1937).
[5] *R. Fresenius* et *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Bd. IIa. Springer-Verlag Berlin, 1940, S. 33.
[6] *J. Kota*, Chem. Listy **27**, 79, 100, 128, 150, 194 (1933).
[7] *L. Moser* et *J. Singer*, Monatsh. Chem. **48**, 673 (1927).
[8] *A. Jilek* et *J. Kota*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 336 (1931).
[9] *B. Glassmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3368 (1906).
[10] *F. Haber* et *G. van'Oordt*, Z. anorg. Chem. **38**, 377 (1904).
[11] *E. A. Ostroumov* et *B. N. Ivanov-Emin*, Zavodskaya Lab. **11**, 386 (1945).
[12] *T. Akiyama* et *Y. Mine*, J. Pharmac. Soc. Japan **60**, 309 (1940).
[13] *T. Akiyama* et *Y. Mine*, J. Pharmac. Soc. Japan **60**, 161 (1940).
[14] *F. Haber* et *G. van Oordt*, Z. anorg. Chem. **40**, 465 (1904).
[15] *I. M. Kolthoff* et *E. B. Sandell*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1900 (1928).
[16] *M. Dominé-Bergès*, Ann. chim. **5**, 106 (1950).
[17] *T. Dupuis* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **3**, 191 (1949).
[18] *C. G. Gmelin*, Pogg. Ann. **50**, 176 (1840).
[19] *H. T. S. Britton*, Analyst **46**, 359 (1921).

Station Centrale de Recherches sur l'Oenologie, la Cidrerie et les Jus de Fruits de Narbonne, Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, France.

Un nouveau procédé de submicrodosage iodométrique du Fer, son application aux substances minérales ou organiques et, en particulier, aux Vins, aux Moûts de Raisin et aux Jus de Fruits.

Par

Léonce Deibner.

Avec 2 figures.

(Reçu le 12 juillet 1950.)

Introduction.

Ce court exposé résume les résultats d'une partie déjà publiée[1] des recherches* consacrées à l'élaboration de la méthode générale de dosage correct et simultané, dans la production végétale et, éventuellement, dans les sols, de Fer, de Cuivre, de Cobalt, qui avec le Manganèse, constituent un groupe d'oligoéléments biologiquement importants.

La possibilité de leur séparation quantitative en bloc d'un milieu complexe est offerte en principe par l'utilisation de certains réactifs organiques sous réserve, toutefois, de préciser les conditions exactes d'une telle opération.

Au cours des recherches qui nous intéressent présentement, il a été possible d'établir que les petites quantités de Cuivre et de Cobalt, précipitées en même temps avec le Fer sous forme d'α-nitroso-β-naphtolates, se prêtent à leur élimination grâce à l'emploi de l'hydroxyde d'Ammonium et du Sulfate d'Ammonium, dont l'action sur le Cuivre en présence de Fer a été étudiée par *Hamence*[2].

Auparavant, en nous basant sur les recherches de *Kolthoff*, *Swift* et d'autres chercheurs[3] sur le macrodosage iodométrique du Fer, à présent bien précisé, nous avons pu démontrer la nécessité d'une simplification et d'une mise au point de la méthode iodométrique pour que le microdosage du Fer ou, mieux, son submicrodosage, si l'on réserve ce terme aux teneurs inférieures ou égales à 1 mg, puisse s'effectuer sans difficulté notable.

Cette dernière est due surtout à quelques imperfections, signalées et étudiées par *Korenman*[4], du virage d'indicateur — empois d'amidon — en présence de petites quantités d'Iode en milieu riche en iodure de Potassium.

* Le travail a été présenté en 1949, comme thèse, sous les auspices de M. le Professeur *Carrière*, à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier.

C'est en raison de cette circonstance et aussi en raison de l'intervention d'autres facteurs de nature diverse que les procédés de semi-micro et de microdosage iodométrique du Fer sont peu nombreux.

Si on laisse de côté la semi-microtechnique de *Neumann*[5] peu satisfaisante et son application par *Donath*[6] à l'échelle microchimique, il n'y a guère d'autre procédé que celui de *Wallgren*[7], auquel on peut reprocher la nécessité de disposer d'une série des solutions ferriques étalonnées. Allégée de cette servitude, grâce à l'étalonnage des solutions de thiosulfate de Sodium par rapport à l'iodate ou au biiodate de Potassium, la méthode iodométrique possède les avantages de pouvoir doser les traces de Fer en milieu chlorhydrique et utiliser, comme réducteur du chlorure ferrique, un de ses réactifs habituels, en l'occurence l'iodure de Potassium, sans qu'il soit nécessaire d'en éliminer son excès. Par contre, les méthodes volumétriques, basées sur l'oxydation du Fe^{++} (manganimétrie, cérimétrie, méthode au bichromate), ont recours aux réducteurs du Fer trivalent tels que le chlorure stanneux, Zinc, Mercure, Argent ou Hydrogène. L'emploi de ce dernier, préconisé dans la molybdomanganimétrie, demande un appareillage spécial, tandis que l'excès des premiers conditionne une opération supplémentaire de son élimination.

En outre, la micromanganimétrie est gênée par la présence d'acide chlorhydrique et par le manque de netteté du virage qui devient plus sûr à l'abri de l'air, comme l'a démontré *M. Murray*[8]. Toutefois, afin d'éviter la correction, due à l'influence de la dilution, il est préférable d'utiliser un indicateur d'oxydoréduction.

La titanométrie emploie un réactif à propriétés réductrices intéressantes, mais sensible à l'action de l'air; en plus, le virage dû à la présence de thiocyanate de Potassium est assez peu net.

La méthode colorimétrique, basée sur l'emploi de l'orthophénanthroline et d'un colorimètre à cellule photoélectrique, permettant d'opérer en lumière sensiblement monochromatique, paraît être un concurrent très sérieux du procédé iodométrique en raison de sa rapidité et de sa plus grande exactitude.

Toutefois, les études récentes ont démontré que l'acide phosphorique constitue un corps gênant pour le dosage colorimétrique en question. C'est ainsi que pour 2 γ de Fer/ml il faut moins de 20 γ de cet acide[9].

Cet acide est également, comme on le sait, gênant pour la cérimétrie et pour l'iodométrie. Or, en prenant le cas des vins et des jus de fruits, sa concentration dans ces liquides est assez élevée, 500—1000 γ/ml.

C'est en raison de cette circonstance que la deuxième partie de ce mémoire précise le mode opératoire de la séparation du Fer dans les vins et jus de fruits, afin que son dosage iodométrique, qui exige une grande pureté du chlorure ferrique, composé constituant le point de départ du procédé, puisse s'effectuer dans de bonnes conditions.

Première Partie.

Exposé d'une nouvelle technique de submicrodosage iodométrique du Fer.

I. Principe de la technique.

La solution chlorhydrique du chlorure ferrique, formé à partir des substances minérales ou des cendres de produits d'origine biologiques à la suite des opérations d'élimination préalable de tous les corps gênants

et, entre autres, de l'acide phosphorique, est additionnée de sulfate d'Ammonium et traitée à chaud par l'hydroxyde d'Ammonium. L'hydroxyde de Fer précipité est exempt de Cobalt et de Cuivre, dont la présence dans la solution primitive est tolérée dans une certaine mesure. A l'aide d'un filtre plongeur à plaque filtrante en verre fritté, le précipité est séparé et, après un lavage, est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Ensuite la solution obtenue est débarrassée de l'oxygène de l'air par un courant de gaz carbonique et additionnée de l'iodure de Potassium. Après une attente, l'Iode libéré est dosé, en présence d'empois d'amidon, par la solution de thiosulfate de Sodium.

II. Résumé des recherches préliminaires.

Les études spéciales consacrées à l'élaboration du procédé amélioré du microdosage du Fer par l'iodométrie et publiées à partir de 1948[10], ont démontré que des résultats corrects peuvent être obtenus, si la réduction quantitative et rapide du chlorure ferrique est effectuée en absence d'air dans des conditions bien déterminées d'acidité du milieu et de la concentration du réducteur, en occurence l'iodure de Potassium.

C'est ainsi que les quantités de Fer, comprises entre 0,04 mg et 1 mg contenues dans 15 ml d'acide chlorhydrique 0,11—0,12 N (concentration légèrement supérieure à 4 g par litre) sont réduites à l'abri de l'air en l'espace de 5 minutes par un gramme d'iodure dissous dans 1 ml d'eau. L'Iode libéré est titré, en présence d'empois d'amidon, par les solutions de thiosulfate de Sodium N/75 ou N/150. Ainsi pour les prises d'essais, contenant de 0,1 mg à 1 mg de Fer, on emploie une solution N/75; les teneurs comprises entre 0,04 mg et 0,1 mg se dosent à l'aide de solutions N/150. Toutefois, souvent cette dernière est préférable même si la teneur limite supérieure est de 0,7 mg. Dans tous les cas les essais à blanc sont de rigueur.

La préparation des solutions chlorhydriques du chlorure ferrique a été rendue aisée à partir de l'hydroxyde ferrique précipité et recueilli quantitativement grâce aux particularités du mode opératoire mis au point.

Il a été indiqué dans un autre travail[17] que la précipitation de cet hydroxyde par l'hydrate d'Ammonium, en présence d'un gramme de sulfate d'Ammonium pour 20—25 ml de prise d'essai, est accompagnée d'une élimination de petites quantités de Cuivre et de Cobalt. En effet, les expériences multiples ont démontré que le Fer, présent en quantité variant de 0,04 mg à 1 mg dans une prise d'essai, peut être séparé du Cuivre et du Cobalt, même si leurs teneurs sont comprises entre 0,1 mg et 2 mg pour le premier et jusqu'à 0,5 mg pour le second.

Ces données se rapportent aux prises d'essais de 20 ml ce qui donne par litre les concentrations suivantes: 2—50 mg pour le Fer, 5—100 mg

pour le Cuivre et jusqu'à 25 mg pour le Cobalt. Le Cuivre, intervenant directement dans le dosage iodométrique, et le Cobalt se trouvent ainsi éliminés sous forme des cations complexes tétramminiques.

L'originalité du mode opératoire, permettant de transformer en chlorure ferrique la totalité du Fer, précipité préalablement sous forme de son hydroxyde, consiste dans une série d'opérations rendues possibles grâce à l'utilisation du vide modéré, de l'aspiration et du refoulement alternatif à la bouche et du courant d'air légèrement comprimé. Voici comment se déroulent ces opérations. L'hydroxyde est d'abord séparé sans difficulté par filtration du liquide, dans lequel il se trouve précipité, à l'aide de filtres plongeurs à plaque filtrante en verre fritté de porosité 4 reliés à la trompe à eau. Après le lavage du précipité, l'intérieur du filtre, ainsi que le récipient, le même pour la précipitation et pour la dissolution et pour le titrage, est débarrassé des eaux résiduelles par leur aspiration à l'aide d'un tube introduit par la tige du filtre.

Pour dissoudre le précipité dans l'acide versé dans le récipient, on opère à la bouche, appliquée à l'extrêmité de la tige, par aspiration et refoulement alternatifs du dissolvant dans l'intérieur du filtre. Grâce au courant d'air légèrement comprimé, il est possible ensuite d'expulser du filtre la solution obtenue et d'effectuer son lavage extérieur et intérieur avec l'acide. Dans ces conditions on est sûr que la totalité de la solution de chlorure ferrique se trouve dans le récipient. Ce mode opératoire diffère sensiblement de celui comprenant l'emploi de microbaguette, préconisé par *Emich*[11] pour la microgravimétrie. Elle est pesée dans le vase, où l'on effectue la précipitation ce qui évite des pertes de substance à doser.

La microbaguette a été utilisée par *Schwarz-Bergkampf*[12] pour le dosage du Fer et par *Kolthoff* et *Bendix*[13] pour la détermination quantitative du Potassium.

A vrai dire la microbaguette, conçue pour les analyses gravimétriques, ne convient pas pour les cas, où l'on cherche à obtenir, au départ d'un précipité, une solution destinée au dosage à l'aide de volumétrie. En effet, la surface de sa plaque est trop petite et le diamètre de sa tige est étroit ce qui ne permet pas l'exécution des opérations mentionnées plus haut. C'est en raison de cette circonstance que nous avons employé les filtres plongeurs ordinaires à plaque filtrante de 20 mm de diamètre, ayant des tubes larges. Deux sortes de filtres sont à utiliser: à filtration lente pour les petites quantités de Fer, de 0,04 mg à 0,1 mg et à filtration rapide pour les teneurs supérieures à 0,2 mg.

III. Mode opératoire.

La technique opératoire se divise en trois parties: la première a trait à la préparation et à l'étalonnage des solutions de thiosulfate de Sodium,

la deuxième se rapporte à la séparation du Fer sous forme de son hydroxyde et à sa transformation en solution de chlorure ferrique; enfin la troisième partie comprend le titrage iodométrique.

Chaque opération sera présentée dans ce qui suit avec le maximum de détails nécessaires.

1° Préparation et étalonnage des solutions de thiosulfate de Sodium.

A. Préparation.

Des solutions approximativement N/75 et N/150 sont préparées en dissolvant respectivement 3,33 g ou 1,67 g de thiosulfate dans un litre d'eau distillée décarbonatée.

Elles sont conservées dans un récipient en verre jaune protégé du gaz carbonique atmosphérique par un moyen habituel.

A l'aide d'un siphon, dont les parties extérieures sont noircies, on prélève une quantité nécessaire de la liqueur pour remplir le réservoir d'une microburette de *Prolabo* de 5 ml de capacité, graduée en divisions de 0,02 ml, utilisée pour l'étalonnage de ces solutions.

B. Étalonnage.

Cette opération s'effectue suivant les indications générales contenues dans un travail de *S. Hanes*[14], complétées et modifiées par nos soins.

a) Réactifs.

1° *Solutions étalons d'iodate de Potassium.* Le sel très pur RP (Prolabo), desséché préalablement à 140° C, est dissous dans un litre d'eau bouillie en quantité d'environ 0,4 g ou 0,2 g suivant que la solution obtenue est destinée à l'étalonnage des solutions de thiosulfate N/75 ou N/150. Les solutions d'iodate, conservées à l'abri de la lumière dans des récipients en verre jaune, sont absolument stables tout au moins pendant 6 à 9 mois.

2° *Solution d'iodure de Potassium.* Cette solution est obtenue en dissolvant 4 g de sel dans 100 ml d'eau distillée.

3° *Acide acétique dilué à 5% en volume.*

4° *Empois d'amidon à 0,2% fraichement préparé.* 2 g d'amidon de blé, délayés dans un peu d'eau distillée, sont versés dans 1000 ml d'eau distillée en ébullition qu'on prolonge pendant 3 minutes au moins; on refroidit le liquide et on le filtre après décantation. On l'emploie à raison de 5 ml pour 100 ml de solution à titrer.

b) Protocole de l'étalonnage.

Pour effectuer l'étalonnage des solutions de thiosulfate, on prélève avec une pipette de précision à un trait 5 ml d'iodate de Potassium à 4% et 3 ml d'acide acétique à 5%. Après attente de 3 minutes, l'Iode

libéré est titré par la solution de thiosulfate, en ajoutant 0,6 ml d'empois d'amidon, quand la couleur arrive au jaune pâle. Etant donné que le manchon, entourant le tube capillaire d'écoulement des burettes de *Prolabo*, ne permet pas d'effectuer avec facilité un prélèvement de volume de l'ordre de 0,01 ml, il est indiqué d'employer des agitateurs comportant un bout aplati sous forme de disque bien accusé. Ce dispositif assure commodément l'enlèvement de la goutte formée à l'orifice d'écoulement de la burette.

Les essais à blanc avec les mêmes volumes et dans les mêmes conditions sont nécessaires pour tenir compte de la stabilité et des impuretés des réactifs. A cet effet on mélange, parallèlement à l'essai principal, d'une part, les volumes correspondants d'iodate de Potassium et d'iodure de Potassium et, d'autre part, ceux d'iodure de Potassium et d'acide acétique. A ce mélange on ajoute une quantité d'eau distillée décarbonatée nécessaire pour obtenir le volume de 13 ml correspondant à celui de l'essai principal avant son titrage. Si, les produits ne sont pas purs, on observe le dégagement d'iode. On le titre et on obtient aussi les valeurs de deux essais à blanc dont le total est à retrancher de celle de l'essai principal. C'est la valeur corrigée qui est portée dans l'expression pour le calcul de la normalité de la solution de thiosulfate. Les solutions de thiosulfate se conservent très bien. Au bout d'une semaine après leur préparation un étalonnage peut se faire tous les deux-trois jours. La solution N/75 peut conserver son titre constant pendant une dizaine de jours.

c) Calcul de la concentration en normalité.

Pour la commodité dans les calculs ultérieurs les concentrations de thiosulfate sont exprimées en normalité à l'aide de l'expression suivante:

$$\frac{\text{g iodate par litre (0,4 ou 0,2 g)} \times \text{5 ml (volume d'iodate employé)}}{35{,}67 \times \text{volume en ml de thiosulfate employé}}.$$

La solution normale d'iodate contient 35,67 g par litre. Le volume de thiosulfate nécessaire varie entre 4,5 et 4,7 ml.

2° Séparation du Fer en présence éventuelle de Cuivre et de Cobalt, sous forme de son hydroxyde, par l'hydroxyde d'Ammonium et le sulfate d'Ammonium.

A. Réactifs nécessaires.

1° Eau oxygénée à 110 volumes.

2° Solution de sulfate d'Ammonium à 50 g dans 100 ml de solution. On dissout cette quantité à chaud dans un volume d'eau nécessaire et on le complète dans une fiole jaugée de 100 ml après refroidissement.

3° Hydroxyde d'Ammonium concentré: d = 0,923.

4° Solution de sulfate ou de chlorure d'Ammonium à 0,5%.

5° Acide chlorhydrique à 4 g par litre (pratiquement on prépare la solution 0,12 N).

B. Prise d'essai.

Une prise d'essai de 20—25 ml d'une solution acide de chlorure ferrique, obtenue à la suite de la séparation de cet élément du milieu complexe, est contenue dans un récipient cylindrique qui peut être bouché à l'émeri. Ces récipients en verre Pyrex blanc ont été construits par les Etablissements *Volck* à Strasbourg. Leurs dimensions sont les suivantes: hauteur totale, partie rodée comprise — 70 mm; hauteur utile: 55 mm; diamètre intérieur: 40 mm environ; volume 50—55 ml.

Le volume, mis en œuvre, qui doit être exactement mesuré, si l'on utilise une partie aliquote de la solution de chlorure ferrique, contient, comme on le verra plus tard, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, d = 1,19, et des quantités de Fer comprises entre 0,04 mg et 1 mg. En outre, cet élement peut être accompagné de Cuivre et de Cobalt dont les teneurs varient de 0,1 mg à 2 mg pour le premier et jusqu'à inférieur ou égal à 0,5 mg pour le deuxième dans cette prise d'essai.

C. Précipitation de l'hydroxyde ferrique.

Le contenu du récipient est oxydé par quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volume; après repos de 15 minutes, il est porté à l'ébullition pendant une minute. Pour la régulariser, on y introduit deux billes de verre de 3—4 mm de diamètre; on couvre le vase avec son couvercle rôdé en laissant une petite ouverture; on dispose le récipient, légèrement incliné, sur une toile métallique amiantée de telle façon que l'endroit, où les billes se trouvent rassemblées, soit chauffée plus particulièrement. Dans ces conditions l'ébullition régulière est facilement obtenue.

Ensuite on retire du feu le récipient. Après avoir additionné, à l'aide d'une pipette, 2 ml d'une solution de sulfate d'Ammonium, c'est-à-dire un gramme de ce sel, on verse avec précaution de l'hydroxyde d'Ammonium concentré en quantité nécessaire pour en avoir un excès (en général 10—14 ml suffisent).

Après le mûrissement des précipités dans un récipient bouché sur une plaque chauffante à 50—60°, pendant 2—3 heures au moins, on peut considérer que la précipitation est terminée; pour les très faibles teneurs en Fer il est préférable d'abandonner le précipité du soir au lendemain.

D. Séparation du précipité.

L'hydrate ferrique formé et exempt de Cuivre et de Cobalt est séparé à l'aide d'un filtre plongeur à plaque filtrante de porosité 4. Ce filtre

peut être obtenu en découpant juste au niveau de la plaque un tube d'Allihn de porosité convenablement choisie. Comme on le sait, ces tubes sont employés pour le dosage des sucres.

Le filtre plongeur est relié à la trompe à eau par l'intermédiaire d'une fiole de filtration à vide (voir la fig. 1).

Il est nécessaire d'installer entre la trompe et le flacon de filtration, outre une fiole de garde, un dispositif en T comportant une branche, munie d'un robinet, permettant ainsi le réglage du vide; ce dernier doit être en rapport avec les caractéristiques (filtration lente ou filtration rapide) de la plaque et suffisamment modéré surtout au commencement de la filtration.

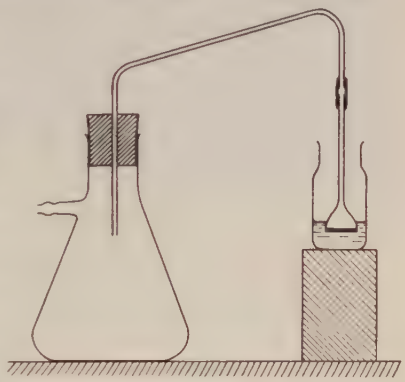


Fig. 1.

Afin de recueillir tout le précipité sur la plaque, il est indispensable de la disposer de telle façon qu'elle effleure le niveau du liquide, en lui faisant suivre ce niveau pendant l'aspiration du liquide. Ensuite une fois le précipité ramassé, on rince les parois avec le liquide de lavage pour que les traces de l'hydroxyde soient ramenées vers le fond du récipient et on répète l'opération précédente. Tout de suite après, on dispose le filtre de manière à presque toucher le fond du vase et on continue le lavage. Pratiquement les opérations se ramènent aux déplacements du récipient par rapport au filtre suspendu immobile.

E. Lavage et séchage du filtre et du précipité.

Comme liquide de lavage on emploie une solution de chlorure ou de sulfate d'Ammonium à 0,5% portée à 70—80° C. Dans ces conditions la peptisation éventuelle de l'hydroxyde peut être évitée.

En moyenne 100 ml de solution suffisent largement. A la fin de l'opération le récipient est lavé à deux reprises avec de l'eau très chaude dont le volume total est de 75 ml environ. Habituellement le temps de la filtration et du lavage est de 20 minutes; d'une façon générale, il est fonction de la qualité de la plaque et de la quantité du Fer à filtrer.

En général, après la filtration, il reste un peu d'eau au-dessus de la plaque à l'intérieur du filtre. Afin de l'éliminer, on y introduit par son tube un tube capillaire. A l'aide d'une trompe à eau on sèche par aspiration la plaque sans que le filtre quitte le vase, qui se trouve ainsi également débarrassé du liquide de lavage.

F. Dissolution de l'hydroxyde ferrique.

On mesure à l'aide d'une pipette 10 ml d'acide chlorhydrique à 4 g par litre et on les verse, en arrosant les parois, dans le même vase, où on a exécuté la précipitation. On tiédit à deux reprises le liquide acide en effectuant de temps en temps avec la bouche l'aspiration et le refoulement du liquide à travers la plaque pour faciliter la dissolution du précipité. A cet effet on ajuste au bout du filtre, au moyen d'un caoutchouc, un tube de verre contenant un peu de coton. Entre les opérations de tièdissement on laisse une partie du volume de l'acide dans le corps du filtre pour assurer la dissolution complète de l'hydroxyde.

Cette opération terminée, on relie le tube du filtre plongeur à une pompe soufflante, actionnée par un petit moteur électrique, en ayant soin de faire passer le courant d'air comprimé à travers un petit filtre de coton ou un tube d'Allihn de porosité 3.

Après avoir expulsé le liquide retenu par la plaque, on mesure à l'aide d'une pipette 3 ml d'acide mentionné plus haut et on en introduit une partie dans le tube du filtre, en employant le reste pour le rinçage de ses parois, ayant eu le contact avec le liquide du récipient; on refoule de nouveau le liquide à travers la plaque. Tout de suite après, on verse dans le tube du filtre 2 ml d'acide et on répète l'opération de refoulement. On laisse refroidir la solution de chlorure ferrique obtenue en mettant le vase bouché sous une cloche de verre. Les bouchons rôdés des récipients doivent être débarrassés, par lavage, des traces d'ammoniaque provenant de l'opération de précipitation.

D'autre part, on mesure 15 ml d'acide dans un *Erlenmeyer*, bouché à l'émeri, de 25 ml de capacité, pour effectuer en son temps un essai à blanc.

G. Elimination de l'air de la solution par le gaz carbonique et réduction du chlorure ferrique.

Le liquide obtenu après la dissolution de l'hydroxyde ferrique dans l'acide chlorhydrique et contenant le Fer sous forme de chlorure ferrique, est traité pendant au moins 5 minutes par un fort courant de gaz carbonique, fourni par un gazomètre de *Regnault* et purifié par le passage à travers les laveurs contenant successivement une solution de pyrogallol (40 g dans 90 ml d'eau), une solution saturée de bicarbonate de sodium, de l'eau distillée et, enfin, un tube rempli de coton.

Ensuite, après avoir retiré du liquide le tube d'amenée du gaz et l'avoir rincé avec un peu d'eau distillée, saturée de gaz carbonique, on introduit rapidement, sans interrompre le courant gazeux au dessus du niveau du liquide, un gramme d'iodure de Potassium contenu dans 1 ml de solution mesuré avec une pipette de précision à 1 trait.

Après le mélange des liquides, activé par une douce agitation, le récipient est bouché et est laissé au repos pendant 5 minutes exactement comptées à l'aide d'un compte secondes à partir de l'obturation du récipient.

3° Dosage iodométrique.

A. Réactifs nécessaires.

1° *Solution d'iodure de Potassium contenant 1 gramme de sel par ml.* 100 g d'iodure de Potassium neutre, blanc, exempt de Fer et d'iodate, sont dissous dans un volume d'eau de 100 ml exactement ajusté dans une fiole jaugée.

Si la couleur de la solution obtenue est jaune, on la fait disparaître par quelques gouttes de thiosulfate N/75 ou N/150 avant l'ajustage. Dans le cas contraire, on y ajoute une solution d'Iode N/100 jusqu'à très légère coloration, puis on ramène à la teinte blanche par le thiosulfate.

La pureté de l'Iodure détermine la simplification du dosage par suite de la nullité de l'essai à blanc.

2° *Empois d'Amidon* à 0,2% fraîchement préparé.

3° *Solution de thiosulfate de Sodium N/75 ou N/150.*

B. Titrage de l'Iode libéré.

Au bout de ce délai de 5 minutes on procède au titrage à l'aide de solutions de thiosulfate, soit N/75, si les prises d'essai contiennent de 0,2 mg à 1 mg de Fer, soit N/150, si ces teneurs sont comprises entre 0,04 mg et 0,1 mg. Ces solutions sont versées au moyen d'une microburette de 2 ml de capacité, graduée en $^1/_{100}$ de ml, des Drs *Labbe* et *Nepveux* (Pyrex) munie, pour faciliter les lectures, d'une bande de carton noir.

Toutefois, l'emploi exclusif, dans certains cas, de solution de thiosulfate N/150 est plus commode, puisqu'elle permet d'évaluer plus exactement les valeurs des essais à blanc et de titrer une gamme de teneurs de Fer, comprises entre 0,06 et 0,7 mg, sans que la burette soit rechargée au cours d'un titrage. Pour les très petites quantités de Fer la solution N/200 est parfois extrêmement utile.

Lors du titrage, l'emploi d'un léger agitateur s'impose, car il est indispensable de bien agiter le liquide surtout vers la fin de cette opération.

Quand la couleur du liquide devient jaune pâle très faible, on y ajoute 0,8 ml d'empois d'amidon.

Pour atteindre la décoloration complète, on titre avec précaution en versant à la fin du titrage les gouttes de $^1/_{100}$ ml et ensuite $^1/_{200}$ ml, on agite bien après chaque addition et on attend plusieurs secondes avant d'ajouter la goutte suivante.

La difficulté du titrage est son point final. En effet, le virage du bleu à l'incolore n'est pas instantané. Au fur et à mesure d'affusion de thiosulfate cette couleur passe par des teintes différentes: bleu, pourpre, rouge violacé, rose-orangé, rose-jaune, s'estompant peu à peu pour atteindre le blanc succédant à une teinte très légèrement jaunâtre persistant pendant un certain temps. Ce phénomène est dû à la présence d'une forte quantité d'iodure de Potassium[4].

Dans ces conditions, afin d'éviter le dépassement du virage, il est indispensable, une fois la couleur jaune orangé faible en présence d'empois d'amidon atteinte, d'espacer suffisamment l'addition de thiosulfate par gouttes de $^1/_{200}$ ml, en agitant soigneusement. En général, 30 à 60 secondes sont suffisantes pour constater l'affaiblissement ou la persistance de la coloration jaunâtre. A titre de vérification, une goutte en excès de thiosulfate permet de constater, si le changement perceptible de couleur se produit.

Pour saisir correctement le point final, il est indispensable d'utiliser, comme fond de comparaison, une mince plaque opaline blanche en la disposant contre la lumière diffuse du jour. L'observation se fait commodément en disposant le récipient contre la plaque de telle façon que la couche du liquide se trouve dans l'angle de la plaque, la ligne joignant deux angles opposés étant tenue verticalement.

C. Exécution des essais à blanc.

La détermination des valeurs des essais à blanc est une opération importante; en général, elle comprend deux dosages iodométriques. Afin de vérifier la stabilité de la solution d'iodure de Potassium, on effectue l'essai à blanc sur un mélange de 15 ml d'acide chlorhydrique à 4 g par litre et d'un ml de solution d'iodure de Potassium, contenant un gramme de sel, dans les mêmes conditions et après le même délai de temps, durée du titrage comprise, nécessaire pour l'essai principal. Etant donné que cet essai est exécuté habituellement dans un petit Erlenmeyer, l'agitation se fait, après addition de thiosulfate, à la main, le bouchon rodé remis en place. La valeur de l'essai à blanc est, en général, nul, si la solution d'iodure est préparée à partir d'un produit pur. Dans le cas contraire, l'observation du virage demande 1 -1,50 minute entre deux affusions de thiosulfate par portions de $^1/_{200}$ ml surtout si la valeur de l'essai à blanc est très faible. Pour les dosages en série il suffit d'exécuter deux-trois déterminations. La valeur obtenue est à retrancher de la valeur de l'essai principal.

A cette correction s'ajoute une autre. En effet, il est indispensable de connaître la valeur moyenne en Fer de tous les réactifs employés pour la séparation du Fer avant toutes les opérations propres au dosage iodométrique. On peut l'obtenir en exécutant plusieurs déterminations

sur les produits, destinés à ce dosage, dans les mêmes conditions et dans les mêmes proportions que pour les essais principaux.

Le volume de départ est constitué par le volume d'acide, utilisé pour dissoudre la substance ou les cendres, complété à 20 ml par de l'eau distillée.

Habituellement on exprime la valeur en Fer, trouvée dans ces essais à blanc, en ml de solution N/100 de thiosulfate de Sodium pour pouvoir l'utiliser pour une série d'essais. On peut également effectuer 2—3 essais parallèlement à chaque série d'analyses. Cet essai n'est jamais nul. Le volume de thiosulfate, ainsi doublement corrigé, sert pour le calcul de la teneur en Fer réellement présent dans la prise d'essai.

D. Calcul des résultats.

En voici un exemple numérique concernant une solution contenant 10,2 mg de Fer par litre.

La prise d'essai de 20 ml contient 0,204 mg de Fer. On a employé pour les différents essais les volumes suivants de thiosulfate:

	Volumes de thiosulfate approximativement N/150 employés en ml (titre en normalité 0,00699)	
1° a) Essai principal	0,565	0,560
b) Essai à blanc avec l'iodure de Potassium acide chlorhydrique à 4 g par litre	— 0,005	— 0,005
c) Après correction	0,560	0,555
2° a) Essai à blanc avec les réactifs utilisés pour la séparation du Fer	0,040	0,040
b) Essai à blanc avec l'iodure de Potassium et l'acide chlorhydrique à 4 g par litre	— 0,005	— 0,005
c) Après correction	0,035	0,035
3° a) Essai principal après correction (après la soustraction de l'essai à blanc 2)	0,525	0,520
b) Le même exprimé en ml de solution N/100 de thiosulfate	0,351	0,348
c) Quantité de Fer en mg correspondant (1 ml N/100 = 0,5584 mg de Fer)	0,196	0,194
d) Moyenne mg de Fer	0,1951	
e) Erreur relative % par rapport à la moyenne	+ 0,5	— 0,4

Cette quantité étant comprise dans une prise d'essai de 20 ml, la teneur de Fer trouvée par litre est de 9,75 mg.

Etant donné que la quantité théorique du Fer est connue (0,204 mg), l'erreur relative pour la moyenne est — 4,3%.

D'une façon générale, le mode opératoire élaboré permet de doser en moyenne 95—97% de Fer mis en œuvre.

IV. Exactitude de la technique élaborée.

Des études appropriées ont démontré que la technique proposée n'était pas entâchée, outre mesure, d'erreurs, dues aux manipulations, vu quelles sont effectuées dans un même récipient avec l'utilisation de filtres plongeurs à plaque en verre fritté, diminuant les risques de toute addition occasionnelle du Fer. Les pertes de cet élément pendant les

Tableau 1.

Fer mis en œuvre en mg	Données numériques concernant les essais individuels			Valeurs moyennes obtenues		
	Thiosulfate N/100 ml	Fer trouvé en mg	Erreur relative %	Thiosulfate N/100 ml	Fer trouvé en mg	Erreur relative %
0,0408	0,075	0,0418	+ 2,4	0,073	0,0410	+ 0,5
	0,072	0,0402	— 1,5			
0,0408	0,078	0,0438	+ 7,3	0,076	0,0428	+ 4,8
	0,075	0,0418	+ 2,4			
0,051	0,089	0,0497	— 2,5	0,087	0,0484	— 4,9
	0,0845	0,0472	— 7,4			
0,051	0,089	0,0497	— 2,5	0,086	0,0483	— 5,2
	0,084	0,0469	— 8,0			
0,0512	0,0925	0,0516	+ 0,8	0,0925	0,0516	+ 0,8
	0,0925	0,0516	+ 0,8			
0,0612	0,102	0,0572	— 6,5	0,104	0,0582	— 4,9
	0,106	0,0592	— 3,3			
0,0614	0,116	0,0648	+ 5,5	0,114	0,0639	+ 4,1
	0,113	0,0631	+ 2,8			
0,0816	0,15	0,0834	+ 2,2	0,15	0,0834	+ 2,2
	0,15	0,0834	+ 2,2			
0,0816	0,143	0,0798	— 2,2	0,145	0,0809	— 0,8
	0,147	0,0821	+ 0,6			
0,102	0,184	0,1027	+ 0,5	0,177	0,0991	— 2,9
	0,171	0,0955	— 6,3			
0,204	0,37	0,207	+ 1,4	0,37	0,207	+ 1,4
	0,37	0,207	+ 1,4			
0,306	0,54	0,301	— 1,6	0,54	0,301	— 1,6
	0,54	0,301	— 1,6			
0,510	0,88	0,491	— 3,7	0,89	0,497	— 2,5
	0,90	0,503	— 1,4			
0,918	1,6	0,893	— 2,7	1,6	0,892	— 2,8
	1,595	0,891	— 2,9			

opérations de sa précipitation sous forme de l'hydroxyde, de la séparation et de la dissolution du précipité sont ramenées au minimum. Cette dernière s'effectue de telle manière, grâce à l'emploi d'un courant d'air comprimé, que la solution obtenue est récupérée en totalité sans être retenue en partie dans le filtre et surtout par sa plaque en verre fritté. D'autre part, il est possible de considérer que la réaction de réduction est quantitative grâce au choix judicieux de ces conditions, permettant d'éliminer l'influence perturbatrice de certains facteurs tels que l'acidité du milieu, l'action de l'air.

Ces constatations se vérifient facilement par la proportionnalité suffisante compatible avec les limites des erreurs de la technique, qui a été constatée entre les quantités de Fer, mises en œuvre, et les volumes correspondants utilisés de solution de thiosulfate de Sodium.

Le tableau 1 rassemble ces observations en mettant en relief les valeurs des erreurs relatives individuelles et moyennes de quelques résultats du dosage iodométrique.

Les volumes de thiosulfate N/50 ou N/75, consommés pendant ces titrages, sont exprimés en volume de solution centinormale.

Les dosages ont été effectués sur les solutions étalonnées de chlorure ferrique.

A ce propos, il y a lieu d'attirer l'attention sur la nécessité d'effectuer la vérification du titre de la solution mère du chlorure ferrique, préparée à partir d'une quantité exactement pesée de Fer pur. En effet, en raison des impuretés de tous les produits utilisés pour sa préparation, le titre exact en Fer de l'étalon pourrait être supérieur de 1,5—3% par rapport à celui déduit d'une pesée exacte.

Les dilutions de la solution mère s'effectuent, de préférence, avec de l'acide chlorhydrique dilué N/20, par exemple, en tenant compte des traces de Fer introduites par cet acide.

Deuxième Partie.

Séparation du Fer dans les substances complexes et, en particulier dans les Vins et les Jus de Raisin, à l'aide du nitroso-β-naphtol, en vue de son microdosage iodométrique correct.

I. Résumé des recherches préliminaires.

Il est évident que le dosage direct et correct du Fer dans les substances minérales complexes ou dans les produits d'origine biologique n'est pas possible en raison de la complexité du milieu, ce qui implique la nécessité de sa séparation préalable. Parmi les ions particulièrement gênants figurent celui du Cuivre, intervenant directement dans le dosage iodométrique, et celui de l'acide phosphorique se manifestant par la dissimulation du Fer.

Ce sont les produits fermentés ou fermentescibles, tels que les vins et les jus de raisin, qui ont servi à notre expérimentation uniquement en raison

de l'intérêt que ces produits représentent pour l'activité de notre Etablissement. Cependant la technique proposée, étant, d'ailleurs, d'une portée générale, peut être appliquée à d'autres substances. Pour pouvoir effectuer la séparation on est obligé de s'adresser aux solutions acides des cendres obtenues à partir des liquides en question. La composition de ces solutions est de beaucoup moins complexe, ce qui facilite la séparation préalable du Fer. Comme on le sait, les teneurs de cet élément dans les vins et les jus de raisin est de l'ordre de 5 à 10 mg par litre avec le maximum de 40 mg qui peut être parfois dépassé.

Pour séparer ces petites quantités de Fer, mélangées à des quantités relativement élevées de substances minérales, nous nous sommes adressés au nitroso-β-naphtol en raison de la facilité de sa préparation et de sa conservation. Ce réactif précipite quantitativement, si l'on ajoute en excès à une solution acide des sels, les métaux suivants: Cobalt, Cuivre et Fer. Du côté anion, c'est l'anion phosphorique qui est le plus gênant pour la séparation du Fer.

Introduit dans la pratique analytique par *Ilinski* et *von Knorre*[15], le nitroso-β-naphtol a été utilisé pour la séparation de très petites quantités de Fer par plusieurs chercheurs[16].

En nous basant sur leurs travaux, nous les avons complété par les études de l'influence de l'acidité du milieu, du temps de précipitation et de la quantité d'acide phosphorique, en utilisant les milieux synthétiques artificiels correspondant par leur composition aux solutions acides des cendres des vins[17].

L'action gênante de l'acide phosphorique se manifeste à partir de 20 mg d'acide dans une prise d'essai de 20 ml, c'est-à-dire d'un gramme par litre pour une gamme de teneurs en Fer, comprise entre 0,04 mg à 1 mg dans une prise d'essai. Cette circonstance retrécit le champ d'application de la technique proposée. Il a été démontré, d'autre part, l'impossibilité de tamponner le milieu avant la précipitation du ferrinitroso-β-naphtol. Cela est dû au fait que l'intensité de l'acidification du milieu, destinée à assurer la solubilisation des phosphates précipités et, en particulier, celui du Fer, est en fonction de leurs quantités, et, par conséquent, des teneurs de cet élément.

Les limites de p_H nécessaires pour la solubilisation du phosphate ferrique sont comprises entre 2,1—2,4 et 1,0—1,3.

D'autre part, la réaction de précipitation de ferrinitroso-β-naphtol dépend de la concentration de l'ion Hydrogène. *Tanaii*, *Hosimiya* et *Ikeda*[18] ont indiqué que son p_H optimum varie entre 0,95 et 2. Dans ces conditions le p_H de solubilisation du phosphate ferrique et le p_H de précipitation de ferricomplexe se trouvent identiques dans le cas particulier de notre travail. Or, la précipitation de faibles teneurs de Fer est influencée par l'acidité du milieu. C'est ainsi que, par exemple, le $p_H = 1{,}5$ ne conviendrait pas à la parfaite précipitation de 0,1 mg de Fer; pour cette quantité le p_H optimum serait 2,0 — 2,2. C'est en raison de cette circonstance que l'emploi d'un régulateur, ramenant le p_H à 1, par exemple, valable pour les teneurs expérimentées du Fer, allant de 0,06 à 1 mg, ne pouvait pas surplanter la nécessité du rajustement particulier du p_H du milieu en fonction des quantités de phosphate ferrique présentes. La durée de la précipitation du ferricomplexe est assez longue en raison également de la sensibilité de ce dernier au p_H du milieu.

Par l'emploi des creusets à plaque filtrante en quartz fritté ou en verre fritté le mode opératoire préconisé élimine l'erreur imputable à la présence,

quelquefois, irrégulière du Fer dans les filtres de papier et facilite l'obtention, par calcination ménagée, des oxydes métalliques à partir de nitroso-β-naphtolates déposés par filtration sur ces plaques.

II. Exposé de la technique de séparation du Fer.

A. Principe.

Les substances minérales ou les cendres de produits d'origine biologique sont solubilisées par l'acide chlorhydrique dilué. Après l'ajustement du milieu en présence de bleu de bromophénol, comme indicateur, à l'aide de l'hydroxyde d'Ammonium et ensuite d'acide chlorhydrique dilué, on précipite le Fer, ainsi que le Cuivre et le Cobalt, au moyen d'une solution de nitroso-β-naphtol. Après un repos de 14—15 heures (nuit), le précipité formé est séparé à l'aide d'un creuset à plaque filtrante en quartz fritté, et, calciné avec précaution. Les oxydes obtenus sont dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution des chlorures de Fer, de Cuivre et de Cobalt est traitée par l'hydroxyde d'Ammonium en présence de sulfate d'Ammonium, comme c'est indiqué dans la première partie. La solution du chlorure ferrique obtenue est prête pour la détermination quantitative du Fer soit par la méthode iodométrique, soit par la colorimétrie.

B. Mode Opératoire.

1° Obtention des cendres; leur solubilisation.

Le volume déterminé, exactement mesuré, de la solution de substance minérale ou du liquide d'origine biologique, qui pour les vins et les jus de raisin est, en général, de 20—25 ml, est versé dans une capsule en silice fondu et évaporé au bain-marie bouillant.

Le résidu obtenu est d'abord desséché dans une étuve portée à 120—130° C et ensuite calciné progressivement et à basse température, d'après la technique de *G. Bertrand* et *P. Thomas*[19], à l'aide d'un bec *Bunsen*, muni d'une veilleuse et d'un pointeau de réglage; on utilise d'abord la flamme de veilleuse. La calcination peut être activée par l'addition des oxydants volatils.

L'opération d'incinération est plus rapide, si l'on emploie un four électrique, porté à 500—550° C pendant 4 ou 6 heures, suivant les indications de *M. Pohle, J. Cook* et *Mehlenbacher*[20].

Les cendres blanches obtenues sont traitées par 2 ml d'acide chlorhydrique dilué (deux parties d'acide concentré d = 1,19 pour une partie d'eau en volume) on laisse digérer, d'abord à froid pendant 30 minutes au moins, et ensuite pendant 15 minutes sur un bain-marie à 100° C. Cette opération, prescrite par *Warburg*[21], facilite la dissolution des oxydes et la transformation du pyrophosphate de Fer insoluble, éventuellement formé en orthophosphate.

Cowling et *Benne*[22] ont trouvé que les pertes en Fer, insolubilisé sous forme de méta ou pyrophosphates, après la digestion pendant 15 minutes au bain de vapeur avec l'acide chlorhydrique (1 : 1 en volume), peuvent atteindre 4—16%. La minéralisation avec l'acide azotique et l'acide perchlorique accuse, après le départ de ce dernier et la dilution, des pertes de 1—9%. Afin de les éviter, il est indispensable d'effectuer l'incinération dans un four électrique, porté à 500—550° C, et d'employer pour la digestion des cendres l'acide chlorhydrique moins dilué.

Le résidu obtenu est traité par 3 ml du même acide; après la solubilisation, on ajoute 3 ml d'eau. La solution acide est filtrée à travers un petit filtre à plaque filtrante en verre fritté de porosité 3 ou 4, afin d'éliminer les impuretés non solubilisées. L'emploi de ces filtres est facilité grâce au dispositif décrit plus loin (voir fig. 2). Les filtrats sont reçus dans un vase à précipiter de 50 ml de capacité.

Le filtre est lavé à l'eau bien chaude. Le volume total du liquide obtenu est de 20—25 ml. Il peut contenir en principe de 0,04 mg à 1 mg de Fer; en outre, la teneur en acide phosphorique doit être inférieure à 20 mg.

2° Séparation du Fer et éventuellement du Cuivre et du Cobalt au moyen du nitroso-β-naphtol.

a) Réactifs utilisés.

1° Eau oxygénée pure à 110 volumes.

2° Acide chlorhydrique dilué: 1 p. d'acide d = 1,19 pour 2 p. d'eau en volume.

3° Acide chlorhydrique dilué: 2 p. d'acide d = 1,19 pour 1 p. d'eau en volume.

4° Hydroxyde d'Ammonium concentré d = 0,923.

5° Indicateur de bleu de bromophénol à 0,02%.

6° Solution acétique de nitroso-β-naphtol. 4 g sont dissous dans 100 ml d'acide acétique glacial; on chauffe à 70° C, on refroidit et on filtre.

7° Acide acétique à 30% en volume.

D'une façon générale, tous les réactifs employés doivent être très purs et exempts de Fer au maximum, afin de ramener les essais à blanc à une valeur minime.

b) Précipitation des nitroso-β-naphtolates.

La prise d'essai est additionnée d'une goutte d'eau oxygénée à 110 volume et laissée au repos pendant 15 minutes afin d'oxyder le Fer. On dispose sur les récipients les petits verres de montre et on porte leur contenu à l'ébullition modérée pendant une ou deux minutes pour détruire

l'excès du réactif. Pour faciliter cette opération, il est utile d'introduire dans les récipients deux billes de verre; leur présence dans les creusets après la filtration ne nuit en aucune façon aux manipulations ultérieures.

Après le refroidissement on ajoute à la solution 10 gouttes d'une solution à 0,02% de bleu de bromophénol (tétrabromphénol sulfonephtaléine) de marque R. A. L. *(Ets. Kulmann)* et de l'hydroxyde d'Ammonium concentré jusqu'au virage bleu de l'indicateur. Le précipité formé, contenant, entre autres, du phosphate ferrique, est redissous dans l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1), versé au moyen d'une burette donnant des gouttes de 0,017 ml ou, le cas échéant, au moyen d'une pipette à bout bien effilé. Si, au virage jaune, la solubilisation du précipité n'est pas obtenue, ce qui dépend des quantités de phosphate présentes, on continue à verser l'acide goutte à goutte, en agitant bien et en ménageant une attente suffisante (plusieurs minutes) entre deux additions. Il est d'une grande importance pendant l'acidification du milieu, avant la précipitation du ferrinitrosonaphtol, de veiller à ce que le phosphate de Fer soit complétement dissous, faute de quoi, on perdrait pour le dosage ultérieur le Fer combiné à l'acide phosphorique.

Au liquide limpide obtenu on verse goutte par goutte et, en agitant modérément, un ml d'une solution de nitroso-β-naphtol. Après un repos d'une heure, on répète l'opération. En général, 2 ml de réactif précipitant sont suffisants. On abandonne au repos du soir au lendemain (14 à 18 heures).

c) Séparation et lavage du précipité.

Les précipités de ferrinitroso-β-naphtol, enrobés dans un excès cristallisé du réactif précipitant, sont séparés par la filtration sous vide à l'aide de creusets à plaque filtrante en quartz fritté ou en verre fritté de porosité 4. Ces creusets d'une forme évasée ont 15 ml de capacité.

Le vide doit être modéré, régularisé au moyen d'un robinet d'admission, afin de maintenir la même vitesse de filtration (1—2 gouttes du filtrat à la seconde).

Pour cette filtration on utilise des fioles pour filtrer à la trompe et des allonges-entonnoir, munis de bagues de caoutchouc destinées à fixer les creusets.

On lave le précipité, rassemblé au fond du creuset, en utilisant successivement, par petites fractions, 25 ml d'eau distillée, 10 ml d'acide acétique à 30% et 25 ml d'eau. La filtration terminée, le creuset est essuyé extérieurement avec du papier *Josef*; on le dispose dans un creuset en porcelaine de 40 mm de diamètre et 40 mm de hauteur et on introduit l'ensemble dans une étuve portée à 120—130° C.

3° Transformation des nitrosonaphtolates obtenus en oxydes métalliques; solubilisation de ces derniers.

a) Calcination du précipité.

Une fois le précipité desséché et fondu, on procède à sa calcination, en maintenant toujours le creuset filtrant dans le creuset en porcelaine, à l'aide d'un bec de Téclu. Cette opération demande quelques précautions élémentaires, afin d'obtenir de l'oxyde ferrique facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. La température de calcination ne doit pas dépasser 400° C, c'est-à-dire être au-dessous de celle du rouge sombre (520° C environ). Cette condition est également nécessaire pour éviter une dégradation des creusets en verre; ceux en quartz, par contre, supportent des températures élevées.

L'augmentation de la longueur de la flamme qui, en aucun cas, n'est pas franchement oxydante, se fait progressivement à partir d'un minimum.

Dans ces conditions on obtient très facilement la combustion complète de la substance organique, déposée sur le fond et les parois des creusets, si l'on a soin d'incliner et de déplacer l'ensemble des deux creusets, disposés sur un triangle suivant les besoins de l'opération.

L'oxyde ferrique obtenu dans ces conditions garde sa facilité de dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué. La combustion est d'autant plus rapide que la quantité de Fer est plus grande.

b) Dissolution des oxydes formés.

Une fois l'incinération terminée, on dispose, après son refroidissement, le creuset sur une allonge entonnoir (Pyrex n° 172130) dont la douille est engagée dans le trou d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, fermant le goulot d'une cloche en verre. Cette dernière est posée par l'intermédiaire de ses rebords dépolis (à cet effet on peut utiliser la cloche d'un dessicateur de *Schreiber*, forme dôme, de diamètre intérieur 140 mm) sur une plaque de verre dépoli; les parties en contact sont enduites d'un peu de graisse minérale, afin d'assurer leur adhérence.

Le deuxième trou du bouchon comporte un tube, dont une branche recourbée pénètre profondément dans l'intérieur de la cloche, et l'autre est reliée à la trompe à eau munie d'un régulateur à vide, sous forme d'un robinet de verre.

La douille de l'entonnoir est engagée dans un récipient cylindrique, employé pour le dosage iodométrique et mentionné précédemment dans la première partie (page 494). La figure 2 donne l'idée du dispositif utilisé.

Pour dissoudre l'oxyde ferrique, contenu dans le creuset, on y verse 7 ml environ d'acide chlorhydrique dilué (2 : 1), porté presque à l'ébullition

dans un petit bêcher. La dissolution est facilitée par agitation à l'aide d'un petit agitateur en verre. Après un repos de plusieurs minutes, nécessaire pour dissoudre le précipité, on aspire doucement le liquide dans le récipient cylindrique.

On coupe le vide après l'évacuation du liquide et on répète l'opération avec 3 ml d'acide. Ensuite on lave l'agitateur et le creuset avec quelques ml d'eau distillée chaude, on aspire le liquide de lavage. Le creuset retiré est rincé dans sa partie inférieure ainsi que l'intérieur de l'allonge par un peu d'eau à l'aide d'une pissette.

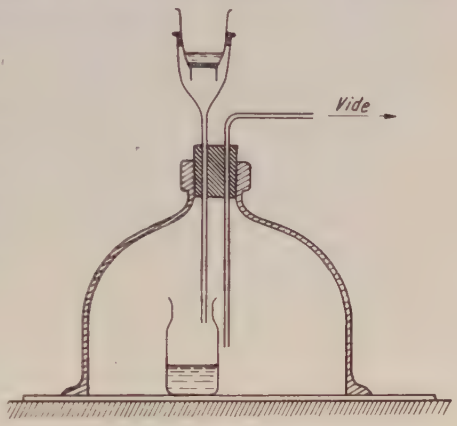


Fig. 2.

Les liquides réunis doivent occuper un volume de 20 ml sans dépasser 23—25 ml.

La solution obtenue est ainsi prête pour la séparation du Fer, du Cobalt et du Cuivre, qui l'accompagnent, et pour son dosage iodométrique suivant le mode opératoire indiqué précédemment dans la première partie de cet exposé (page 494).

4° Exécution des essais à blanc.

La valeur moyenne en Fer de tous les réactifs employés s'obtient en exécutant les déterminations, dans les mêmes conditions et dans les mêmes quantités que pour les essais principaux, sur un volume de départ constitué par les volumes d'acide utilisés, d'une part, pour le traitement et la dissolution des cendres et pour la solubilisation des oxydes après la destruction des nitroso-β-naphtolates, d'autre part; ce volume est complété à 20 ml par de l'eau distillée.

Avant l'addition de nitroso-β-naphtol, on acidifie le liquide suffisamment pour faire virer l'indicateur et pour faire disparaître le précipité éventuel; on n'ajoute pas le même nombre de gouttes employées pour l'essai principal.

III. Vérification de la technique de la séparation du Fer.

Les vérifications de la technique décrite ont été effectuées sur les solutions des cendres artificielles du vin et également sur un vin naturel à teneur de Fer connue auquel on a additionné une quantité également connue de Fer (0,102 mg de Fer ajouté à une prise d'essai contenant en moyenne 0,2585 mg de Fer).

Les résultats du dosage iodométrique du Fer dans ce vin sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2.

	Fer en mg ajouté à la prise d'essai de 20 ml	Fer trouvé en mg	
		dans chaque essai	en moyenne
Vin rouge.....	0,102	0,3557 0,3602 0,3657	0,3605
Vin rouge.....	néant	0,2624 0,2624 0,2513 0,2574	0,2575
Différence			0,1020

Le dosage iodométrique direct de la quantité de Fer ajoutée (0,102 mg de Fer) a donné les résultats suivants:

Dans chaque essai	Moyenne	Erreur relative moyenne %
0,1005 0,0966	0,0985	— 3,6

La concordance est satisfaisante.

Troisième Partie.

Application du procédé du submicrodosage iodométrique du Fer aux Vins et aux Jus de Raisin.

Résultats quantitatifs obtenus.

Les dosages du Fer, selon le procédé complet décrit, dans quelques vins naturels et les jus de raisin ont donné les résultats rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3.

Prise d'essai = 20 ml.

Nature du Liquide	Fer trouvé en milligramme			
	Dans chaque essai	En Moyenne	Ecart par rapport à la moyenne %	Teneur moyenne par litre
Jus de raisin.				
1° Commercial.....	0,5522 0,5428	0,5475	+ 0,9 — 0,9	27,37
2° Commercial.....	0,5986 0,6137	0,6061	— 1,2 + 1,2	30,30

Continuation du tableau 3.

Nature du Liquide	Fer trouvé en milligramme			
	Dans chaque essai	En Moyenne	Ecart par rapport à la moyenne %	Teneur moyenne par litre
Vin rouge.				
1° Cuxac d'Aude.....	0,3093 0,3222	0,3157	— 2,0 + 2,1	15,78
2° Cuxac d'Aude.....	0,3819 0,3780	0,3799	+ 0,6 — 0,5	18,99
3° Coupage.....	0,2535 0,2591	0,2563	— 1,1 + 1,1	12,80
4° Commercial.....	0,3077 0,3188	0,3132	— 1,8 + 1,8	15,66
5° Cruzy (Hérault)....	0,2624 0,2624	0,2624	0 0	13,10
Vins blancs.				
1° Ginestas (Aude)....	0,1452 0,1508	0,1480	— 1,9 + 1,9	7,40
2° Marseillan (Hérault)	0,4607 0,4635	0,4621	— 0,3 + 0,3	23,10

Domaine des applications du procédé; sa critique et ses avantages.

Le procédé de submicrodosage iodométrique du Fer a été expérimenté sur les solutions salines artificielles dont la composition, exprimée en teneurs maxima des différents cations et anions, calculées en grammes et en milliéquivalents par litre, est donnée, sans tenir compte de l'acide chlorhydrique, ajouté pour faciliter la dissolution des sels, par le tableau ci-dessous.

Nature de l'ion	Concentration par litre	
	en grammes	en milliéquivalents
Na^{+}.....	0,2	8,7
K^{+}	1,4	35,8
Ca^{++}.....	0,2	9,9
Mg^{++}	0,8	65,6
Mn^{++}	0,002	0,07
Al^{+++}	0,005	0,055
Cu^{++}	0,005—0,100	0,16—3,2
Co^{++}.....	$\leqq$ 0,025	$\leqq$ 0,88
Fe^{+++}	0,002—0,050	0,107—2,67
PO_4^{---}	0,78	24,6
Cl^{-}.....	3,1	87,4
SO_4^{--}.....	1,42	29,6

De ce fait, le mode opératoire convient non seulement au dosage du Fer dans les vins et les jus de raisin, donnant après incinération des cendres de même composition, mais également à la plupart des jus de fruits.

D'une façon générale, il s'applique à toutes les substances minérales ou d'origine organique, dont les solutions obtenues directement ou par l'intermédiaire des cendres, ont la composition voisine de celle mentionnée plus haut. Nos recherches ont établi seulement une limite supérieure pour la concentration d'acide phosphorique; il se peut que le procédé s'appliquerait à d'autres mélanges des ions soit déjà expérimentés, soit intentionnellement délaissés de côté.

Il est indispensable de noter en premier lieu la sensibilité insuffisante du réactif précipitant — nitroso-β-naphtol — vis-à-vis des teneurs de Fer inférieures à 3—4 mg par litre, ensuite l'action gênante de l'ion perturbateur principal, qui est celui de l'acide phosphorique, et, enfin, l'influence du p_H du milieu sur le rendement de la précipitation du complexe du Fer.

Il serait peut être possible de remédier à cet état de choses au cours des études sur les conditions de la séparation quantitative et simultanée du Cuivre, du Cobalt et du Fer en vue de leur dosage séparé ultérieur.

Quant au procédé iodométrique lui-même, on serait tenté de lui reprocher la non-instantanéité du virage en présence d'empois d'amidon, qui en même temps est tributaire de la lumière du jour. Cette dernière restriction paraît annulée si l'on se réfère à la publication de *Richter* et *Bent Barfod*[23] concernant la possibilité des microtitrations iodométriques en lumière artificielle grâce à un dispositif spécial fluorescent.

Nos recherches actuellement en cours sur l'emploi des indicateurs autres que l'empois d'amidon, d'une part, et d'une sorte de comparateur, facilitant l'observation du virage, d'autre part pourraient préciser, si son appréciation visuelle est susceptible d'être améliorée. Comme on l'a vu précédemment, la disparition d'une teinte jaunâtre constitue la fin du virage sans qu'aucune comparaison des couleurs jaunes intervienne. Or, il se trouve que la colorimétrie visuelle, utilisée par *Saywell* et *Cunningham*[24] pour le microdosage du Fer, au moyen de l'orthophénantroline, dans les vins et les jus de fruits est inopérante pour les teneurs égales ou inférieures à 0,2 mg dans une prise d'essai justement en raison de la formation des teintes jaunes difficiles à comparer. Cette constatation, due à *Hummel* et *Willard*[25], est complétée par une autre relative à l'obligation d'avoir une gamme serrée de solutions étalonnées du Fer permettant d'en choisir une paire, dont les concentrations en Fer ne doivent pas différer de 25% au maximum de celle d'une solution inconnue. Ce défaut disparaît, si l'on a recours aux photomètres, ou, ce qui est infiniment mieux, aux électrophotomètres travaillant en lumière sensiblement monochromatique

et nécessitant l'étalonnage préalable à vérifier seulement de temps à autre. Même dans ce cas on est en droit, toutefois, de douter à priori de la possibilité d'obtenir des résultats corrects en raison de l'influence perturbatrice de l'acide phosphorique. Ce dernier est présent dans les vins et les jus de fruits en quantité beaucoup plus importante que la teneur limite tolérée par le procédé colorimétrique à la phénantroline. En effet, l'anion PO_4^{---} ne devient gênant qu'au cas où sa concentration est, suivant les chiffres cités par différents auteurs, moins de 20 fois[26] ou moins de 10 fois[9] la concentration du Fer. Or, c'est un fait connu que les liquides en questions sont susceptibles de contenir par litre 2,5 à 20 mg de Fer et 500—1000 mg d'acide phosphorique et même davantage, jusqu'à 1300 mg ce qui est le cas pour les vins de Crimée et de Tokay[27]. Il ressort de ces chiffres que les concentrations moyennes exprimées en γ/ml sont comprises entre 500—1000 pour l'acide et 2,5—20 pour le Fer; dans ces conditions le rapport H_3PO_4 : Fe variera entre 400 et 25.

Etant donné qu'il ne serait pas possible dans tous les cas d'améliorer ce rapport par les dilutions, la séparation préalable de l'acide phosphorique s'avererait indispensable. D'après *Thiel*, *Heinrich* et *Hengel*[28], la loi de *Beer* reste valable jusqu'à la concentration de 2 γ Fe/ml. Dans ce cas la précision est de 5%[26]. Il est à remarquer que, suivant ces auteurs, le rapport H_3PO_4 : Fe peut être supérieur à 100. Cette indication est en contradiction avec les chiffres cités plus haut.

Dans ces conditions l'étude sur les limites de ce rapport mérite d'être reprise dans le cadre des recherches sur l'application de la méthode à la phénantroline aux vins et les jus de fruits. Par ailleurs, la minéralisation de ces liquides par voie humide avec le concours de l'acide perchlorique, dont l'excès doit être éliminé en raison de l'action précipitante de l'ion ClO_4^- sur la phénantroline ferreuse, à l'inconvénient d'être dangereux ce qui la rend inutilisable pour le travail de routine en série.

Complétée d'une manière ou d'une autre, la colorimétrie photoélectrique aurait, dans le cas qui nous intéresse, un avantage considérable.

En attendant cette mise au point, nous pensons que notre technique de la séparation du Fer dans les vins et les jus de fruits est susceptible de rendre quelques services puisqu'elle permet d'effectuer le microdosage correct du Fer dans de bonnes conditions soit par la colorimétrie, soit par l'iodométrie suivant les possibilités matérielles.

Le procédé iodométrique, satisfaisant à condition d'éliminer au préalable l'acide phosphorique, peut être considéré comme méthode de référence par rapport à celles de moindre précision et dont l'emploi se justifierait dans les recherches d'un caractère spécial.

Le résultats acquis confirme, une fois de plus, la valeur de l'iodométrie que l'on doit considérer, à juste titre, comme une des principales armes de la pratique microchimique quantitative.

Résumé.

Sous le titre général, le mémoire expose les conclusions auxquelles aboutissent diverses études. La première, concernant une nouvelle technique du microdosage iodométrique du Fer, suivant la méthode de *Mohr-Braun*, basée sur la réduction du chlorure ferrique par l'iodure de Potassium, décrit un mode opératoire donnant des résultats avec l'erreur relative moyenne de 3 à 5 pour 100. Ce rendement a été obtenu grâce aux conditions de la réaction précisées au point de vue du p_H, des concentrations des réactifs et d'autres facteurs étudiés ainsi qu'également aux manipulations effectuées dans un même récipient avec l'utilisation des filtres plongeurs à plaque en verre fritté suivant une technique spécialement élaborée.

Un autre probleme expérimental, celui de la séparation du Fer par l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, en présence de Cuivre et de Cobalt, qui se trouvent éliminés sous forme de complexes tétramminiques solubles, peut être considéré comme résolu d'une façon acceptable. C'est ainsi que le Fer, présent en quantités variant de 0,04 mg à 1 mg dans une prise d'essai, peut être séparé du Cuivre et du Cobalt même si leurs teneurs sont comprises entre 0,1 mg et 2 mg pour le premier et jusqu'à 0,5 mg pour le second. Ces données se rapportent aux prises d'essai de 20 ml ce qui donne par litre les concentrations suivantes: 2—50 mg pour le Fer, 5—100 mg pour le Cuivre et jusqu'à 25 mg pour le Cobalt.

L'étude de la séparation quantitative du Fer, au moyen d'ν-nitroso-β-naphtol, dans les solutions, contenant de l'acide phosphorique seul ou accompagné d'autres constituants minéraux, aboutit à un protocole opératoire permettant cette séparation, suivie de celle du Cobalt et du Cuivre, en présence d'un gramme de l'acide en question par litre et à p_H, compris entre 1,2 et 2 en fonction des teneurs du Fer.

L'obtention des solutions chlorhydriques des oxydes métalliques, formés par la calcination ménagée du précipité des nitroso-β-naphtolates, est caractérisée par l'emploi des creusets à plaque filtrante en quartz fritté suivant un procédé mis au point.

L'application de cette technique aux solutions acides des cendres des vins et des jus de raisin constitue le sujet d'une troisième étude. L'erreur moyenne de ces dosages est de 3 à 6 pour 100 avec une tendance vers les valeurs par défaut. Les techniques de la séparation du Fer et de son microdosage iodométrique sont susceptibles d'être mises à profit dans les cas d'autres substances, pharmaceutiques, biologiques ou minérales.

Le procédé iodométrique proposé peut être considéré comme méthode de référence; son emploi se justifierait dans les recherches d'un caractère spécial.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren zur mikrojodometrischen Eisenbestimmung beschrieben, welches nach der Methode von *Mohr-Braun* auf der Reduktion von Eisen-III-chlorid mit Kaliumjodid gründet und dessen Resultate einen mittleren relativen Fehler von 3 bis 5% aufweisen. Diese Ergebnisse konnten durch die genaue Präzisierung des für den Ablauf der Reaktion günstigen p_H-Bereiches, der Konzentration der Reaktionspartner und durch die genaue Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen erzielt werden, wobei alle Umsetzungen in ein und demselben Gefäß durchgeführt und Glasfrittenfilter verwendet wurden.

Das Problem der Trennung des Eisens von Kupfer und Cobalt mit Hilfe von Ammoniak und Ammoniumsalzen kann in einer annehmbaren Form als gelöst angesehen werden, da Cu und Co in Form von Tetramminkomplexen in Lösung bleiben. Dies trifft zu, wenn Eisen in Mengen von 0,04 bis 1 mg neben 0,1 bis 2 mg Cu bzw. bis zu 0,5 mg Co vorliegt. Diese Angaben betreffen Volumina von 20 ml.

Die Untersuchung der quantitativen Abtrennung des Eisens mit Hilfe von x-Nitroso-β-naphthol in Lösungen, die gleichzeitig Phosphorsäure allein oder mit anderen anorganischen Bestandteilen enthalten, führte zu einem Verfahren, welches bei Gegenwart von 1 g Phosphorsäure pro Liter bei einem p_H von 1.2 bis 2 je nach dem Eisengehalt diese Trennung ermöglicht.

Die Metalloxyde, die sich bei der Veraschung der Nitrosonaphtholate bilden, werden mittels Salzsäure direkt auf der Quarzfrittenplatte gelöst.

Die Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf saure Lösungen von Veraschungsrückständen aus Wein und Traubensaft bildet den Gegenstand des dritten Teiles dieser Mitteilung. Der mittlere Fehler dieser Bestimmungen beträgt 3 bis 6% und zeigt Minustendenz. Das Verfahren zur Abtrennung des Eisens und seine mikrojodometrische Bestimmung lassen sich auch auf anderes Untersuchungsmaterial (pharmazeutischer, biologischer oder anorganischer Art) anwenden.

Summary.

Under the general title, the paper gives the conclusions reached through various studies. The first deals with a new technique for the iodometric determination of iron by the *Mohr-Braun* method, which is based on the reduction of ferric chloride by potassium iodide. A procedure is described which yields results with a mean relative error of 3–5%. This efficiency is due to careful maintenance of the conditions of the reaction with respect to p_H, the concentrations of the reagents and other factors studied, as well as to the fact that the operations are carried out in a single vessel with use of immersion filters with fritted glass plates, according to a technique which was specially developed.

Another experimental problem may be considered solved in a satisfactory manner. It is the separation of iron by means of ammonia and ammonium salts, in the presence of copper and cobalt, which are removed in the form of soluble tetrammine complexes. Consequently, iron when present in quantities ranging from 0,04 mg to 1 mg in a sample, may be separated from copper and cobalt even when their content lies between 0,1 mg and 2 mg for the former and up to 0,5 mg for the latter. These figures apply to samples of 20 ml, which gives the following concentrations per liter: 2–5 mg Fe; 5–100 mg Cu; up to 25 mg Co. The study of the quantitative separation of iron by means of x-nitroso-β-naphthol in solutions containing only

phosphoric acid or accompanied by other mineral constituants, led to a procedure permitting this separation, followed by that of cobalt and copper, in the presence of 1 g of the acid in question per liter and at p_H between 1,2 and 2 as a function of the content of iron.

The production of hydrochloric acid solutions of metallic oxides, formed by the careful calcination of α-nitroso-β-naphthol precipitates, is characterized by the use of filtering crucibles, fitted with fritted quartz plates, according to a procedure developed here.

The application of this technique to acid solutions of the ash of wines and raisin juice constitutes the subject of the third study. The mean error of these determinations is 3–6% with a tendency to low values. The techniques of the separation of iron and its micro-determination can be adapted to other materials (pharmaceutical, biological, mineral).

The suggested iodometric procedure may be regarded as a reference method; its use will be justified in researches of a special character.

Bibliographie.

[1] *L. Deibner*, Microdosage Iodométrique du Fer et son application au dosage du Fer dans les Vins et les Jus de Raisin. Thèse d'Ingénieur-Docteur Montpellier, 1949, Dunod Paris, 93 pages. Annales Agronomiques n° 6, Nov.-Déc., 843—924 (1949). Chim. analyt. **31**, 228, 253 (1949).

[2] *J. H. Hamence*, Trans. Faraday Soc. **30**, 299 (1934).

[3] *I. M. Kolthoff*, Pharmac. Weekbl. **58**, 1510 (1921). — *E. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 2682 (1929). — *F. Hahn* und *H. Clos*, Z. analyt. Chem. **29**, 26 (1929). — *A. Filossofov* et *S. Melnik*, Dosage Iodométrique du Fer (en Russe). J. prikh. Khim. **5**, 219 (1932).

[4] *I. Korenman*, Mikrochem. **15**, 25 (1934).

[5] *A. Neumann*, Z. physiol. Chem. **37**, 115 (1902).

[6] *W. Donath*, Mededeel. v. d. dienst. d. Volksgezondh. in Nederlandsch. Indie **184**, 261 (1926). — *Mengert-Presser*, Mededeel. v. d. dienst. d. Volksgezondh. in Nederlandsch. Indie **184**, 240 (1926).

[7] *A. Wallgren*, Läk. för Forh. N. F. **36**, 329 (1931).

[8] *Margaret Murray*, Biochemic. J. **18**, 852 (1924).

[9] *G. Charlot* et *D. Bezier*, Méthodes modernes d'Analyse quantitative Minérale, 2 ed. Masson, 1949, p. 440. Paris,

[10] *L. Deibner*, Bull. soc. chim. France, [5] **15**, 615 (1948).

[11] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. J. F. Bergmann, München 1946, S. 84ff.

[12] *E. Schwarz-Bergkampf*, Mikrochem., Emich-Festschr. 270 (1930).

[13] *I. M. Kolthoff* and *G. H. Bendix*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 94 (1939).

[14] *C. S. Hanes*, Biochemic. J. **23**, 99 (1929).

[15] *M. Ilinski* und *G. von Knorre*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2728 (1885).

[16] *A. Jolles*, Z. analyt. Chem. **36**, 149 (1897). — *B. Moreau*, *A. Morel* et *A. Gauthier*, C. r. soc. biol. **1907**, 61. — *G. Fontès* et *L. Thivolle*, Bull. soc. chim. biol. **5**, 782 (1923). — *G. Svedenius*, Acta Paediatr. Suède **9**, 1 (1929). — *A. Wallgren*, Uppsala Läk. för. Förh. N. F. **36**, 329 (1931).

[17] *L. Deibner*, Bull. soc. chim. France, [5] **15**, 1125 (1948).

[18] *K. Tanii*, *H. Hosimiya* and *T. Ikeda*, J. Chem. Soc. Japan **61**, 269 (1940), d'après Chem. Abstr. **34**, 4687 (1940).

[19] *G. Bertrand* et *P. Thomas*, Guide pour les manipulations de Chimie Biologique. Dunod Paris, 1919, p. 4.

[20] *W. Pohle, J. Cook* and *V. Mehlenbacher*, Food Res. USA. **12**, 229 (1947).
[21] *O. Warburg*, Biochem. Z. **187**, 255 (1927).
[22] *H. Cawling* and *E. Benne*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **25**, 555 (1942).
[23] *K. Richter* and *Bent Barford*, Acta chim. scand. n° 3, 291 (1948-9).
[24] *L. G. Saywell* and *B. B. Cunningham*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 67 (1937).
[25] *F. C. Hummel* and *H. H. Willard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 13 (1938).
[26] *F. Lachiver* et *J. Leloup*, Microdosage Iodométrique du Fer et du Cuivre. Techniques de Laboratoire, red. *Loiseleur*. Masson Paris, 1947, p. 269.
[27] *M. Guérassimoff, N. Sajenko* et *D. Chalenko*, Trav. Stat. Exp. Viti et Vinicole de la Crimée, Jalta-Magaratch, SSSR. **1931**, n° 1, 1.
[28] *A. Thiel, H. Heinrich* und *E. van Hengel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 756 (1938).

Chemisches Institut der Universität Triest und polarographische Abteilung des C. N. R.

Amperometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Dimethyldithiohydantoin und Kupferionen.

Von

Claudio Calzolari.

Mit 4 Abbildungen.

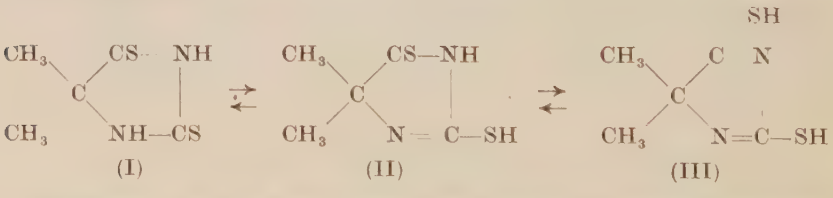
(Eingelangt am 10. August 1950.)

Thioderivate[1] gehen mit Kupfer verschiedene Bindungsarten ein. Auch das Dimethyldithiohydantoin bildet mit Kupfer ein Salz, welches sich je nach den Fällungsbedingungen verschieden verhält. Die stabilere und weniger lösliche Form dürfte ein ziegelroter Niederschlag sein.

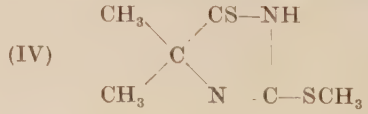
Die Ionen: Cadmium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Eisen, Chrom, Aluminium, Kobalt, Nickel, Zink, Calcium, Strontium, Baryum, Natrium, Kalium bilden keine Fällung mit Dimethyldithiohydantoin, weder in saurer noch in alkalischer noch in neutraler Lösung.

Zweck dieser Arbeit ist die amperometrisch-maßanalytische Untersuchung der Reaktion des zweiwertigen Kupferions mit Dimethyldithiohydantoin.

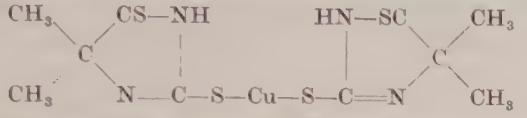
Für das Dimethyldithiohydantoin sind die folgenden tautomeren Formen denkbar:



Ein Beweis für die Berechtigung der Formel (II) wurde neuerdings von *Carrington*[2] erbracht, der mit Methylsulfat in alkalischer Lösung ein Monomethylderivat des Dimethyldithiohydantoins erhielt (IV):

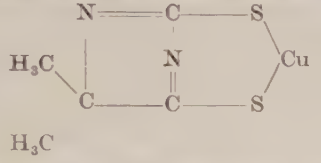


Daraus könnte man ableiten, daß die zwei SH-Gruppen verschiedene Azidität besitzen, und zwar stärkere Azidität jene, welche sich zwischen den zwei Stickstoffatomen befindet. Demzufolge könnte man an die Bildung eines Kupfersalzes folgender Zusammensetzung denken:



Die Untersuchung ergibt jedoch, daß 1 Gramm-Ion zweiwertiges Kupfer mit 1 Mol Dimethyldithiohydantoin reagiert. Demnach wäre dann die Bildung eines Kupfersalzes folgender Art wahrscheinlich (V):

(V)

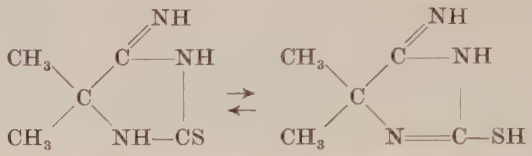


Bei der polarographischen Untersuchung des Dimethyldithiohydantoins[3] können in nach *Britton* gepufferter Lösung und bei verschiedenen p_H-Werten zwei Stufen unterschieden werden. Besonders bei p_H-Werten über 7 sind diese beiden Stufen gut unterscheidbar. Die erste Stufe erhöht sich proportional der Konzentration ungefähr bis zu einem Werte von $1 \cdot 10^{-3}$, verläuft aber dann ziemlich konstant auch bei zunehmender Konzentration, während die zweite, elektronegativere Stufe einen konstanten Verlauf auch bei variablen Konzentrationen besitzt. Da nun das Verhältnis zwischen Konzentration und Stufenhöhe nicht immer geradlinig verläuft, war es nicht möglich, an eine amperometrische Bestimmung mittels der polarographischen Stufe des Dimethyldithiohydantoinions zu denken.

Die amperometrische Titration des Kupfers wurde durch Messung des Diffusionsstromes des Kupfers versucht und dessen Veränderungen durch Zusatz der organischen Verbindung geprüft. Es wurden verschiedene Pufferlösungen angewendet; als die beste erschien eine Lösung von Ammoniak und Ammoniumchlorid (1-molar oder 0,5-molar), in welcher das Kupfer hauptsächlich als $[Cu(NH_3)_4]^{++}$-Komplex vorliegt. Bei einer Spannung von $-0{,}26$ V tritt Reduktion zu $[Cu(NH_3)_2]^{+}$ ein, und bei $-0{,}52$ V bis zu Kupferamalgam. Der Grund hierfür scheint nach der Theorie von *Stackelberg*[4] darin zu liegen, daß die stabilisierende Wirkung des Ammoniaküberschusses im ersten Falle, das heißt bei der Reduktion des Cu^{++} zu Cu^{+}, gleich dem Logarithmus des Verhältnisses der zwei Komplexkonstanten von $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ bzw. $[Cu(NH_3)_2^{+}]$ ist, während die Veränderung des Reduktionsstromes des Cu^{+} sich nur zum Logarithmus der Komplexkonstante von $[Cu(NH_3)_2]^{+}$ proportional verhält. Im letzteren Falle ergibt sich daher ein stärker negativer Wert.

Bei — 0,65 V hat man in der Grundlösung einen dem gesamten vorhandenen Kupfer proportionalen Diffusionsstrom und außerdem eine Spannungsstärke, bei welcher die anodische Dimethyldithiohydantoinstufe gleich Null ist.

Es ist nicht möglich, das Reagens in der Pufferlösung aufzulösen, da sich wahrscheinlich bei gleichzeitiger H_2S-Abspaltung folgende Verbindung bildet[2]:



Außerdem entsteht, wenn man der gepufferten Cu^{++}-Lösung eine Dimethyldithiohydantoin-Pufferlösung im Überschuß zusetzt, ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid an Stelle des ziegelroten Niederschlages. Diesen letzteren erhält man dagegen, wenn man derselben Lösung von Cu^{++} das Reagens zusetzt, nachdem man es in Wasser oder in der stöchiometrischen Menge Natronlauge, die zur Salzbildung der zwei SH-Gruppen nötig ist, aufgelöst hat.

Versuche.

Die amperometrischen maßanalytischen Bestimmungen wurden mit Hilfe einer bekannten[5] Apparatur durchgeführt, nur mit geringen Veränderungen an der Zelle.

Tabelle 1.

ml Reagens	μA
0,0	5,65
0,3	5,08
0,6	4,50
1,0	3,13
1,2	2,65
1,4	2,42
1,6	2,27
1,8	2,11
2,0	2,08
2,3	2,02
2,5	1,98
2,8	1,98
3,0	1,99

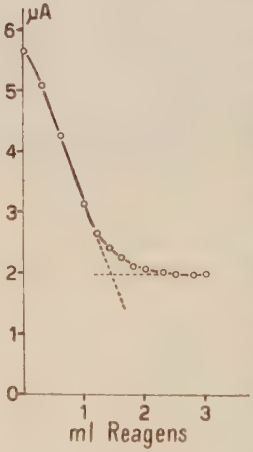


Abb. 1.

a) 20 ml einer 0,001 m Cu^{++}-Lösung in Ammoniak-Ammoniumchlorid (1-molar; $p_H = 9{,}2$) mit einer wäßrigen 0,01 m Lösung von Dimethyldithiohydantoin bei 20°; angewandte Spannung — 0,65 V.

Nach jedem Reagenszusatz wurde Wasserstoff eingeleitet und dann die Lösung bei Luftabschluß weitere 2 Minuten stehen gelassen, bevor abgelesen wurde.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle und Abb. 1 enthalten; die Stromstärkezahlen sind im Hinblick auf die Verdünnungswirkung richtiggestellt.

Es wurde ein grüner Niederschlag erhalten, die Reaktion verläuft aber nicht quantitativ, wie daraus hervorgeht, daß der Äquivalenzpunkt

um ungefähr 27% gegenüber dem theoretischen Wert verschoben erscheint; die Endstromstärke ist gleich 1,99 μA gegenüber einem Anfangsstrom von 5,65 μA.

b) Nach dem unbefriedigenden Ausgang des unter a) angegebenen Verfahrens versuchte ich Temperatur- und Zeitfaktoren zu ändern, die auf den vollkommenen Ablauf der Reaktion und auf deren Geschwindigkeit einen Einfluß haben konnten. Eine zweite Doppelanalyse unter denselben Verhältnissen wie bei a), aber bei 50° mit 25 ml Cu^{++}-Lösung, hat folgende Resultate ergeben:

Tabelle 2.

ml Reagens	μA
0,0	8,91
0,3	7,95
0,6	7,07
0,9	6,03
1,2	5,24
1,4	4,72
1,6	4,19
1,8	3,67
2,0	2,94
2,2	2,29
2,4	1,66
2,6	1,20
2,8	0,86
3,3	0,27
3,8	0,18
4,3	0,19
4,8	0,19
5,3	0,19
6,0	0,20

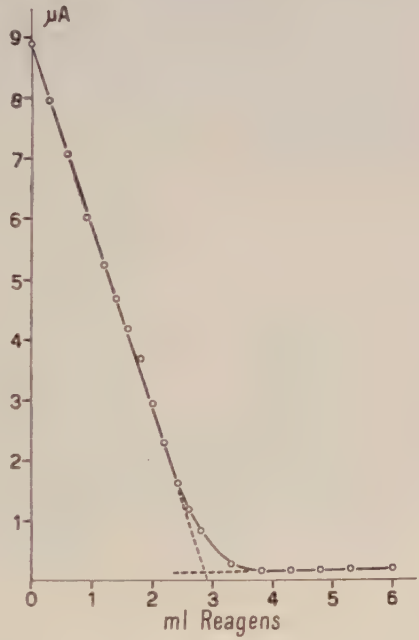


Abb. 2.

c) Im Hinblick auf diese vorläufigen Ergebnisse und da die durch die Temperaturerhöhung erzielte Besserung nur auf eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden konnte, prüfte ich die Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit. Es wurde eine Reihe von Polarogrammen mit je 20 ml einer 0,0005 m Cu^{++}-Lösung in 0,5 m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung nach sukzessiven Zusätzen von 0,005 m Dimethyldithiohydantoinlösung in NaOH aufgenommen. Aus den bei Zimmertemperatur nach jedem Zusatz erhaltenen Polarogrammen ist die unmittelbar eintretende Bildung eines Komplexes mit Dimethyldithiohydantoin ersichtlich, welcher ein um 0,3 V negativeres Halbstufenpotential anzeigt als die Reduktionshalbstufe des Cu^{++} zu Kupfer.

Abb. 3 zeigt die erhaltenen Kurven.

Bei gleichen Bedingungen, jedoch bei einer Temperatur von 50°, bemerkt man nach jedem Zusatz eine entsprechende Verminderung der zwei Stufenhöhen des Kupfers und erst nach 70 Minuten erhält man konstante Werte. Nach Zusatz von 2 ml der Reagenslösung verschwindet die Komplexstufe. Folgender Verlauf der Reaktion ist also als wahrscheinlich auszunehmen:

Das Cu^{++} in einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung bildet mit Dimethyldithiohydantoinlösung sofort einen Komplex, der der negativeren Stufe entspricht, welche nach Zusatz des Reagens erscheint. Bei Temperaturerhöhung und nach einiger Zeit bildet sich der Niederschlag. Wenn dann in der Lösung stöchiometrische Verhältnisse, nämlich 1 Gramm-Ion Cu^{++} und 1 Mol Dimethyldithiohydantoin, vorliegen, ist die Stromstärke fast Null; der Niederschlag dürfte dem Kupfersalz (V) entsprechen. Die angegebene Reaktion wird weiter untersucht.

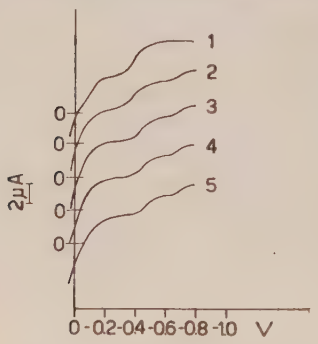


Abb. 3.
1...20 ml der Kupferlösung
2...20 ml der Kupferlösung + 0,2 ml der Dimethyldithiohydantoinlösung
3...20 ml der Kupferlösung + 0,6 ml der Dimethyldithiohydantoinlösung
4...20 ml der Kupferlösung + 1,2 ml der Dimethyldithiohydantoinlösung
5...20 ml der Kupferlösung + 2,0 ml der Dimethyldithiohydantoinlösung

d) Auf Grund dieser Ergebnisse wurden weitere amperometrische Titrationen mit mindestens 0,0005 m Cu^{++}-Lösungen bzw. 0,005 m Dimethyldithiohydantoin vorgenommen. Bei größeren Verdünnungen zeigt die Reaktion einen unübersichtlichen Verlauf. Die besten Resultate wurden folgendermaßen erzielt:

Die Lösung des Reagens in NaOH wird mit Wasser verdünnt und muß 10mal stärker sein als die gepufferte Cu^{++}-Lösung ($p_H = 9{,}2$). Die geeignete Temperatur ist 50°. Man leitet nach jedem Dimethyldithiohydantoinzusatz einen Wasserstoffstrom 5 Minuten lang ein und die Lösung bleibt unter Luftabschluß 70 Minuten bis zur Ablesung stehen. Angewandte Stromspannung — 0,65 V.

Wir lassen hier die Ergebnisse von zwei gleichartigen Bestimmungen (0,0005 m Cu^{++}-Lösung und 0,005 m Dimethyldithiohydantoinlösung) für die niedrigsten Konzentrationen folgen, für die man reproduzierbare Werte erhalten kann (s. Tabelle 3 und Abb. 4a und b auf S. 521).

Bei der Angabe der Stromstärkewerte ist die Verdünnungswirkung in Betracht gezogen worden.

Auf diese Weise erhält man, wie aus der Abb. 4 leichter zu ersehen ist, einen Äquivalenzpunkt, der dem theoretischen genau entspricht.

Es folgt aus diesen Untersuchungen, daß die Reaktion Kupfer-Dimethyldithiohydantoin bei den angegebenen Bedingungen vollständig verläuft.

In jedem Falle verbleibt, auch wenn man die Verdünnungsfehler nicht beachtet, bei obgenannten Versuchen ein Stromrest von 0,16 μA auf 3,76 μA Gesamtstromstärke. Dies bedeutet, daß in der Grundlösung eine Cu^{++}-Konzentration von ungefähr 2×10^{-5} Gramm-Ionen/Liter verbleibt, was zu einem Löslichkeitsprodukt von 4×10^{-10} führt. Wir bemerken, daß dieser Wert eine Bestätigung in dem

Tabelle 3.

ml Reagens	(1) μA	(2) μA
0,0	3,81	3,73
0,5	3,01	3,17
1,0	2,49	2,35
1,5	1,64	1,64
1,7	—	1,25
2,0	1,08	—
3,0	0,18	0,18
3,5	0,18	—
4,0	—	0,15

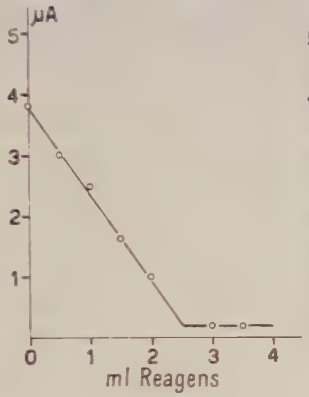


Abb. 4 a.

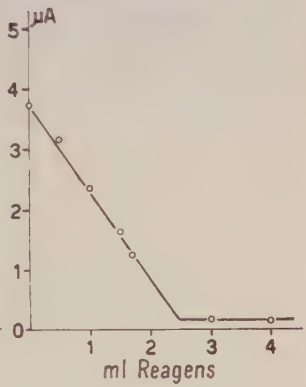


Abb. 4 b.

Versuch b) findet. Bei diesem kommt man, obwohl von einer doppelten Kupferkonzentration ausgegangen wurde, zu demselben Ergebnis, nämlich zum Reststromwerte 0,16 μA (wenn man von den Verdünnungsfehlern absieht), das heißt zu derselben Konzentration gelösten Kupfers.

Zusammenfassung.

Die Fällungsreaktion zwischen Cu^{++}-Ionen und Dimethyldithiohydantoin wurde amperometrisch untersucht.

Es bildet sich dabei ein Komplex, welcher sich bei erhöhter Temperatur und mit der Zeit in ein Kupfersalz vom Verhältnis 1 Gramm-Ion Cu^{++} zu 1 Mol Dimethyldithiohydantoin umwandelt.

Summary.

The precipitation reaction of copper with dimethyl-dithiohydantoin has been examined amperometrically.

It has been established that a complex was formed, which was converted, by hasting and after some time, into copper salt, having the stoichiometrical ration: one gram ion Cu^{++}, and one mole dimethyldithiohydantoin.

Résumé.

On a étudié ampèrométriquement la réaction de précipitation du cuivre avec la diméthyldithiohydantoïne.

On a établi qu'il se forme un complexe, qui se transforme, à chaud et après quelque temps en sel de cuivre, dans le rapport stéquiométrique suivant: 1 ion-gramme Cu^{++} et 1 mole de diméthyldithiohydantoïne.

Literatur.

[1] *F. J. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Vol. IV, D. van Nostrand Company, Inc. New York, 1948, S. 76—195.

[2] *H. C. Carrington*, J. Chem. Soc. London **1947**, 681.

[3] *G. Sartori* und *C. Calzolari*, Annali Triestini 1949.

[4] *M. v. Stackelberg* und *H. v. Freyhold*, Z. Elektrochem. **46**, 120 (1940).

[5] *I. M. Kolthoff* and *A. Langer*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 211 (1940).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie
der Technischen Hochschule Graz.

Kolorimetrische Bestimmung von Chrom in Gläsern*.

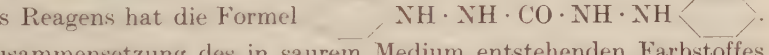
Von

Anatol Gottlieb und **Friedrich Hecht.**

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. August 1950.)

Eine der meist gebrauchten kolorimetrischen Bestimmungsmethoden des Chroms beruht auf der Violettfärbung des sechswertigen Chroms mit Diphenylcarbazid nach *P. Cazeneuve*[1]. Das Verfahren wurde bisher für einige praktische Zwecke verwendet, so z. B. für die Untersuchung von Stählen[2] und in biologischen Laboratorien bei der Chrombestimmung in Tumoren[3]. Nach den Angaben der Literatur wird die Farbreaktion durch Silber, Blei und Gold gestört, durch Nickel nicht, durch Kobalt und Zink kaum, vorausgesetzt, daß von den drei letztgenannten Metallen nicht mehr als das Zehnfache der anwesenden Chrommenge zugegen ist. Eisen soll ohne Einfluß sein, Molybdän und Vanadin unter gewissen Bedingungen Störungen verursachen. Von allen diesen Elementen sind jedoch in Gläsern, insbesondere in gefärbten, nur Eisen, Blei, Gold, Kobalt und Zink zu erwarten.

Das Reagens hat die Formel  . Die Zusammensetzung des in saurem Medium entstehenden Farbstoffes ist noch nicht genau ermittelt worden. Das Extinktionsmaximum liegt nach *G. P. Rowland* jun.[4] bei 5400 Å und nach *D. Brard*[5] zwischen 5300 und 5500 Å. Da uns ein lichtelektrisches Kolorimeter von Dr. *B. Lange* zur Verfügung stand, ließ sich aus diesen Angaben schließen, daß sich das Spektralfilter „Grün VG 9" vorzugsweise für die Bestimmung eignen würde.

* Die vorliegende, mit Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft in Frankfurt/Main in den Jahren 1944/45 ausgeführte Arbeit bildet einen Teil der Doktordissertation von *A. Gottlieb*, die am 15. Nov. 1946 an der Technischen Hochschule in Graz eingereicht wurde.

Allgemeiner Überblick unserer Ergebnisse.

Aus Vorversuchen schien hervorzugehen, daß mit dem *Lange*schen Universalkolorimeter Chromkonzentrationen von 0,02 bis 0,03 γ/ml noch durchaus bestimmbar seien. Hingegen mußte das Reagens jeden Tag frisch bereitet werden, was gewiß einen Nachteil darstellt. Ein mehrere Tage altes Reagens verursachte eine beträchtliche Erniedrigung der Extinktion.

Nach Oxydation des Cr(III)-ions mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat wurde zur Entfärbung des sich in manganhaltigen Gläsern bildenden Kaliumpermanganats und zur Entfernung des Silberions Salzsäure zugesetzt und das entstandene Silberchlorid abfiltriert. Es stellte sich dabei heraus, daß diese Arbeitsweise, zumindest bei den gestellten Ansprüchen, nicht anwendbar ist, da angesichts der äußerst geringen zu bestimmenden Chrommengen die Verluste durch Okklusion durch das Silberchlorid sich als untragbar erwiesen. Eine etwaige Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium hingegen hätte die unbequeme Neutralisation der Lauge mit Säure erfordert und außerdem auch die Bildung von Mangandioxydhydrat bewirkt, das gleichfalls hätte filtriert werden müssen. Auflösung dieses Niederschlages mit Salzsäure (statt Filtration) hätte störende Chlorentwicklung verursacht, während die geringe erlaubte Säurekonzentration* im Falle der Verwendung von Schwefel- oder Phosphorsäure kaum ausreichen würde. Es erwies sich jedoch, daß die Anwesenheit von Silberion die Chrombestimmung mit Diphenylcarbazid tatsächlich nicht stört, so daß wir auf seine Entfernung verzichten konnten.

Malzew und *Temirenko*[2] entfärben bei der Chrombestimmung im Stahl das Kaliumpermanganat durch das zugefügte Reagens selbst, ohne das aus dem Silbernitrat stammende Silber zu entfernen. In Stählen ist aber das Verhältnis des Chroms zum Mangan im ungünstigsten Falle 1 : 1, meist ist der Mangangehalt niedriger als der des Chroms. Da unsere Aufgabe die Spurenbestimmung des Chroms war, mußten wir im allgemeinen noch kleinere Cr : Mn-Verhältnisse erwarten. Von uns ausgeführte Versuche bestätigten ebenfalls die ungünstige Einwirkung größerer Manganmengen auf die Chrombestimmung (vgl. Tabelle 1).

Auch die von *G. P. Rowland* jun.[4] angeführte Entfärbung des Kaliumpermanganats mit Wasserstoffperoxyd erwies sich als unbefriedigend.

Sehr bewährt hat sich hingegen die von *F. Feigl*[6] für die Tüpfelanalyse angegebene Entfärbung des Permanganats mit Natriumazid. Die nach der Oxydation noch siedend heiße Lösung wird mit einer Spur Natriumazid entfärbt, ohne daß dabei die Dichromatfärbung beeinträchtigt wird. Auch ein mäßiger Überschuß an Natriumazid schadet dabei nicht.

* *Malzew* und *Temirenko*[2] fordern 0,2 n-Säure.

Von manchen Autoren werden verhältnismäßig geringe Silbernitratmengen angewendet. Dies hat sich als brauchbar bestätigt. Nun hat aber das Silbernitrat nicht nur die Aufgabe, das dreiwertige Chrom zum sechswertigen zu oxydieren, sondern auch das überschüssige Persulfat restlos zu beseitigen, welches das Reagens schädigen würde. Wir fanden jedoch, daß bei Anwesenheit gewisser Stoffe, die sich als Prohibitoren auswirken (z. B. Phosphorsäure, Eisen), die Zerstörung der Peroxyde bei geringeren Silbernitratzusätzen innerhalb der üblichen Kochzeit von 3 Min. nicht vollständig ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit der Azidität, während umgekehrt die Extinktion sich verringert. Am günstigsten erwies sich das Arbeiten in einer 0,2-n-sauren Lösung; im allgemeinen ist aber zu bemerken, daß nicht zu große Aziditätsschwankungen noch erträglich sind. Auch von der Wahl der Säure hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Am besten eignet sich eine schwefelsaure Lösung. In phosphorsaurer Lösung wird die Reaktion merklich langsamer. Auch manche Schwermetalle beschleunigen mit wachsender Konzentration die Reaktion (siehe Versuche mit dreiwertigem Eisenion); leider nimmt dabei auch die Beständigkeit der Färbung ab, die normalerweise ziemlich groß ist (siehe Versuche mit Eisen- und Kupferzusatz). Ein weiterer Einfluß der Schwermetalle, z. B. von Eisen, Kupfer, Molybdän, geht dahin, daß mit ihrer steigenden Konzentration auch die Extinktion ein wenig kleiner wird. Die Ursache für diese Erscheinungen konnte trotz ausführlicher Untersuchungen nicht ermittelt werden. Vermutlich ist sie rein katalytischer Natur. Dieser Einfluß strebt mit zunehmender Konzentration der betreffenden Metalle einem Maximum zu, über dem noch höhere Zusätze sich weniger auswirken. Man kann also zur Eichlösung und zur Probelösung von Anbeginn eine größere Menge Schwermetalle zusetzen, wodurch die durch den Schwermetallgehalt der Probe selbst verursachten Schwankungen unwesentlich werden.

Da sich die Wirkungen beim Zusatz verschiedener Elemente summieren (siehe die Versuche mit Molybdän), ist es gleichgültig, welches der entsprechenden Schwermetalle zur Eichlösung zugefügt wird. Gibt man also zu letzterer genügend Eisensalz, so wird nicht nur die durch den Eisengehalt der Probe bedingte Schwankung, sondern auch die durch die anderen in Frage kommenden Elemente hervorgerufene Wirkung vermindert.

Die Konzentrationen, bei denen die Benützung des *Lange*schen lichtelektrischen Kolorimeters noch möglich ist, liegen zwischen 0,01 γ und 10 γ Cr/ml. Bis etwa 3 bis 4 γ Cr/ml wird das *Lambert-Beer*sche Gesetz befolgt, so daß gegebenenfalls die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten die Aufstellung einer Eichkurve für diesen Bereich überflüssig macht. Oberhalb von 4 bis 5 γ/ml krümmt sich die Kurve im Extinktions-Kon-

zentrationsdiagramm ein wenig, das heißt der Extinktionskoeffizient nimmt mit wachsender Konzentration ab. Da aber diese Krümmung gleichmäßig vor sich geht und die Werte gut reproduzierbar sind, kann auch in diesem Konzentrationsbereich ohne weiteres gearbeitet werden. Konzentrationen über 10 γ Cr/ml sind jedoch bereits ungeeignet.

Malzew und *Temirenko*[2] beobachteten keinen Einfluß von Temperaturänderungen zwischen 10 und 40° auf die Ergebnisse. Dies konnte von uns bestätigt werden.

Was die Einwirkung fremder Elemente anbelangt, unterscheiden manche Autoren, z. B. *D. Brard*[5], zwischen den Elementen, die in alkalischem Medium mit dem Reagens reagieren, und solchen, die dies in saurem Medium tun. Da jedoch das Reagens in alkalischem Medium sich sofort rot färbt, ist eine solche Unterscheidung überflüssig. Das Diphenylcarbazid ist nur in saurem Medium als Reagens auf Schwermetalle geeignet.

Unsere Versuche wurden hauptsächlich in 0,2-n-schwefelsaurer Lösung ausgeführt. In einer solchen reagieren mit Diphenylcarbazid nicht: Alkalimetalle, alkalische Erden, Pt, Au*, Ag, Hg, Zn, Cd, Pb, Al, Co, Ni, Mn(II), As, Bi, Sb, Sn, U, Ti, W**.

Nach *B. Lange*[7] und *A. Thiel*[8] sollen Ag, Pb und Au stören, was von uns jedoch nicht beobachtet werden konnte. Im ganzen wurden von uns folgende Elemente auf ihren etwaigen störenden Einfluß geprüft: Alkalimetalle, alkalische Erden, Mg, Pt, Au, Ag, Hg, Zn, Cd, Pb, Al, Co, Ni, Mn, As, Bi, Sb, Sn, U, Ti, W, Fe, Cu, Mo, V.

A. Thiel[8] gibt an, Eisen sei auf die Chrombestimmung mit Diphenylcarbazid vollkommen ohne Einwirkung. Dies ist aber nicht der Fall, denn dieses Reagens reagiert gleichfalls mit Eisen. Die Maskierung des Eisens mit Weinsäure oder ähnlichen Reagenzien gelang nicht, auch geringere Phosphorsäurezusätze reichen bei höheren Eisengehalten nicht aus. *Malzew* und *Temirenko*[2] stellten fest, daß das Eisen (allerdings bei Stahlanalysen) erst bei Zusatz von 4 ml Phosphorsäure (1 : 2) vollkommen komplex gebunden werde. Wir konnten einen Weg finden, um Chrom auch in Gegenwart von viel Eisen zu bestimmen. *Malzew* und *Temirenko* schalteten die Wirkung des Eisens auf die Chrombestimmung dadurch aus, daß sie zur Herstellung ihrer Standardlösung gleichfalls einen Stahl verwendeten. Das Eisen verkleinert nicht nur die Extinktion der Chrom-Diphenylcarbazid-Reaktion, sondern vermindert auch die Beständigkeit der Färbung. Auch andere Forscher stellten dies fest. *D. Brard*[5] empfiehlt, bei Anwesenheit größerer Eisenmengen die

* Erst bei größeren Mengen Gold tritt leichte Gelbfärbung und dann geringe Trübung auf.

** In nicht zu großen Mengen.

kolorimetrische Ablesung möglichst rasch auszuführen, da Eisen trotz Maskierung nach einiger Zeit eine Braunfärbung gebe. Nach *Malzew* und *Temirenko* soll bei Gegenwart von etwa 10 mg Fe/100 ml die Beständigkeit der Färbung 7 Minuten währen. Es ist aber grundsätzlich festzustellen, daß auch bei Vorhandensein von viel Eisen die Chrombestimmung möglich ist, wenn das Eisen durch entsprechend großen Phosphorsäurezusatz maskiert wird. *D. Brard* konnte noch 1 Teil Cr neben 3500 Teilen Fe bestimmen, was mit unseren Erfahrungen übereinstimmt.

Als störend wird weiterhin Molybdän angeführt. *B. Lange*[7] und *A. Thiel*[8] geben an, Molybdat übe bis zu einer Konzentration von 1 mg/100 ml keinen Einfluß auf die Chromatfärbung mit Diphenylcarbazid aus. *D. Brard* nennt keine quantitativen Daten und bemerkt nur kurz, daß Molybdän mit Diphenylcarbazid eine rosaviolette Färbung liefert. Bei Zusatz von genügend viel Oxalsäure soll die Bestimmung von 1 Teil Cr bei Anwesenheit von 6000 bis 7000 Teilen Mo möglich sein. Bei unseren Versuchen stellten wir fest, daß erst bei einer Konzentration von 10 mg Mo/100 ml, und zwar erst nach langem Stehenlassen, eine schwache, kaum merkliche Färbung eintrat. Bei einer Konzentration von 1 mg/ml war sie gut sichtbar, blieb aber bei Zusatz von 0,5 bis 1 g Oxalsäure aus.

Daß gewisse Elemente, z. B. Titan, Wolfram als Säuren oder Blei als Sulfat, ausfallen und die Lösung trüben, hat selbstverständlich mit der Selektivität des Reagens nichts zu tun. Bei dessen großer Empfindlichkeit lassen sich aber die betreffenden Konzentrationsbereiche leicht vermeiden. Außerdem sind Methoden ausgearbeitet worden, die auch leichte Trübungen ausschalten. Z. B. ist die Löslichkeit des Bleisulfats bei 17° 4,0 mg/100 ml, also außerordentlich groß gegenüber der mit Diphenylcarbazid noch quantitativ bestimmbaren Chrommenge. Weiterhin soll Vanadin stören, wenn das Verhältnis $V : Cr > 1 : 1$. Von uns ausgeführte Versuche mit 20 γ Cr 100 ml ergaben nur bei Zusätzen bis 25 γ V noch keine Störung, was eine Bestätigung darstellt. Sonst bildet Vanadat mit dem Reagens eine braune, wenig beständige Färbung. In Gläsern ist nun Vanadin kaum zu erwarten, dafür allerdings in Silikatgesteinen. Gerade in diesen ist meist annähernd das Verhältnis 1 : 1 gewahrt. Größere Vanadatmengen kann man nach *B. Lange*[7] und *A. Thiel*[8] durch Ausschütteln mit einer Lösung von 8-Oxychinolin in Chloroform entfernen.

Die mit den gebräuchlichsten uns zugänglichen Glassorten ausgeführten Bestimmungen, bei denen die Chrommengen vor dem *Berzelius*-Aufschluß in Form von Standardlösungen zugesetzt worden waren, gaben ausgezeichnete Resultate. Geringe dabei auftretende negative Abweichungen sind als unvermeidlich zu betrachten. Sie könnten vielleicht

bei Anwendung einer verfeinerten, im eigentlichen Sinne mikrokolorimetrischen Arbeitstechnik noch etwas verringert werden, dürften aber kaum je ganz verschwinden.

Praktischer Teil.

A. Versuche mit Testlösungen.

Standardlösung.

Aus einer Lösung von 3,734 g Kaliumchromat p. a. Merck in 1 l Wasser wurden durch Verdünnen Lösungen hergestellt, die 0,1 γ, 1 γ, 5 γ, 20 γ und 100 γ in je 100 ml enthielten.

Bestimmung der Empfindlichkeit und der allgemeinen Eigenschaften.

Eine entsprechende Menge Chromat wurde in einem 100-ml-Meßkolben mit 20 ml 10%iger Salzsäure versetzt und aufgefüllt, so daß sich eine 0,6-n-salzsaure Chromatlösung ergab. Der Meßkolbeninhalt wurde in eine 100-ml-Küvette des *Lange*schen Universalkolorimeters gebracht. Nach Zufügen von 1 ml alkoholischer Diphenylcarbazidlösung* wurde mit einem Kugelrohr gut durchgemischt und unter Benützung des Filters Grün VG 9 die Extinktion bestimmt (Abb. 1).

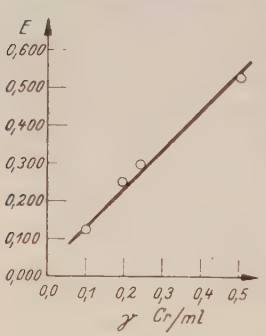


Abb. 1.

Einfluß des Silberchlorids bzw. des Ag-Ions.

Bei Oxydation einer Chrom(III)-salzlösung mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat bei Gegenwart von Schwefelsäure und Phosphorsäure und anschließendem Ausfällen des Silbers als Chlorid wurden sehr beträchtliche Minuswerte der Extinktion gemessen. Wurde jedoch das Ausfällen des Silberchlorids unterlassen, fanden sich die richtigen Extinktionswerte. Eine Reduktion des bei der Oxydation von Glaslösungen entstandenen Permanganats darf also nicht mittels Salzsäure erfolgen. Nach der angewendeten Kochzeit von 3 Minuten wird auch das zugesetzte Persulfat vollkommen zerstört.

Reduktion des Permanganats mit dem Reagens nach Malzew und Temirenko[2].

20 γ Cr wurden mit verschiedenen Mn-Mengen in einem 100-ml-Meßkolben mit 5 ml 0,4%iger Silbernitratlösung + 1 g Ammoniumpersulfat versetzt, sodann mit 5 ml einer Mischung von Schwefel- und Phosphorsäure** angesäuert, 3 Minuten lang gekocht, abgekühlt, die Flüssigkeit

* 1 g Reagens in 100 ml 96%igem Alkohol gelöst.
** 4 ml konz. H_2SO_4 + 4 ml sirupöser H_3PO_4 + 50 ml Wasser.

auf 100 ml aufgefüllt und in die 100-ml-Küvette gebracht. Nach Zugabe von 1 ml Reagens und Durchmischen wurde die Extinktion gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm): 20 γ Cr + verschiedene Mengen Mn.

Zugefügte Mn-Menge in γ/100 ml	100	200	500
Extinktion E gefunden	0,240	0,228	0,205
Sollwert von E für 20 γ Cr/100 ml	0,250*	—	—

Da an die Möglichkeit zu denken war, daß das Reagens durch das gebildete Permanganat teilweise zerstört wird und daher zur Vollständigkeit der Farbreaktion nicht mehr ausreicht, wurde in die Küvette noch 1 ml Reagenslösung zugefügt, doch bewirkte dies keine Steigerung der Extinktion. Ein qualitativer Versuch mit 500 γ Mn/100 ml, die zu Permanganat oxydiert worden waren, zeigte bei Zusatz von 1 ml Reagens wohl eine Entfärbung des Permanganats; es hinterblieb aber eine ziemlich starke Gelbfärbung. Diese wird auch durch das Grünfilter VG 9 nicht wesentlich absorbiert; es ist daher denkbar, daß sie selbst zusätzliche Lichtfilterwirkung ausübe und die Extinktion vermindere. Die beschriebene Arbeitsweise ist also nur bei nicht zu großem Mn : Cr-Verhältnis möglich. Da die russischen Autoren diese Methode in der Stahlanalyse anwandten, ist es verständlich, daß sie gute Resultate erhielten.

Reduktion des Permanganats mit Wasserstoffperoxyd nach G. P. Rowland jun.[4].

Nach Angabe dieses Verfassers soll die Entfärbung des Permanganats schon mit einigen Tropfen einer 0,01%igen Wasserstoffperoxydlösung möglich sein. Im Folgenden wird nun versucht, auch das bei der Oxydation des Chrom(III)-ions mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat sich bildende Permanganat auf diese Weise zu zerstören.

Versuch Nr. 1: 20 γ Cr — 5 ml 0,06%iges H_2O_2 + 5 ml Säuregemisch**, Oxydation mit Persulfat und Silbernitrat + 1 ml Reagens ergaben $E = 0{,}189$ gegenüber einem Sollwert von $E = 0{,}247$. Um die Möglichkeit zu prüfen, daß das Reagens durch den Überschuß an H_2O_2 teilweise zerstört worden sein könnte, wurden die beiden folgenden Versuche angestellt.

Versuche Nr. 2 und 3: Mengen wie in Versuch Nr. 1, doch Zugabe von 500 γ Mn; zur Entfärbung des Permanganats wurden 6 bis 7 ml 3%iges H_2O_2 verwendet. Zur Zerstörung des Überschusses an H_2O_2

* Unabhängig bestimmt in Schwefelsäure-Phosphorsäurelösung ohne Manganzusatz.

** Die bereits angegebene Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung.

wurde längere Zeit gekocht. Die gefundenen Extinktionen waren $E = 0$ und $E = 0{,}058$. Wir gingen daher von der Reduktion des $KMnO_4$ mit H_2O_2 ab, weil uns die Dosierung der H_2O_2-Menge, die gegebenenfalls noch unschädlich wirkt, zu unsicher schien, zumal sie voraussichtlich im Zusammenhang mit der vorhandenen Cr-Menge stehen dürfte.

Reduktion des Permanganats mit Natriumazid.

20 γ Cr wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit verschiedenen Mangan-mengen versetzt und oxydiert. Die siedend heiße Lösung wurde mit einer Spur Natriumazid versetzt und jedesmal eine Zeitlang geschüttelt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 20 γ Cr + verschiedene Mengen Mn.

Zugefügte Mn-Menge in γ/100 ml	100	200	500
Extinktion E gefunden	0,252	0,250	0,250
Sollwert von E für 20 γ Cr/100 ml	0,250*	—	—

Versuche mit geringerem Zusatz von Silbernitrat.

250 γ Cr + 1000 γ Mn wurden mit 5 ml Säuregemisch versetzt und das Chromat mit Alkohol reduziert. Für die anschließende Oxydation wurden statt wie bisher 5 ml 2%iger jetzt 5 ml nur 0,4%iger Silbernitratlösung verwendet. Das Permanganat wurde mit Natriumazid entfärbt. Nach Auffüllung der Lösung auf 250 ml wurden zunächst 20 ml (enthaltend 20 γ Cr) entnommen und wie üblich kolorimetriert: $E = 0{,}248$. In einem zweiten Versuch ohne Manganzusatz wurde $E = 0{,}249$ gefunden. Der geringere Silbernitratzusatz erwies sich also als zureichend.

Einfluß der zugesetzten Säuremenge.

Inzwischen war die Kolorimeterlampe ausgebrannt und mußte ausgewechselt werden. Es war auch die Erstellung einer neuen Eichkurve notwendig, bei der für 20 γ Cr/100 ml und 5 ml Säuregemisch der Extinktionswert $E = 0{,}228$ war.

Die Menge des Säuregemisches wurde variiert. Die Silbernitratmenge betrug 5 ml der 0,4%igen Lösung (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); verschiedene Mengen Säuregemisch.

Säuregemisch in ml	1	2	5	10	20
Extinktion E	0,231	0,230	0,228	0,222	0,210

* Unter analogen Bedingungen (jedoch ohne Mn- und Natriumazidzusatz) bestimmt.

Die Färbung ist daher von der Säurekonzentration abhängig, so daß diese für das Verfahren in bestimmter Weise festgelegt werden muß. Die Angabe von *Malzew* und *Temirenko*, daß die Färbung bei 0,2-n-Säurekonzentration besonders intensiv sei, besteht also zu Recht.

Einfluß des Eisens.

Da sich Weinsäure zur Maskierung des Eisens als unzulänglich erwies, versuchten wir Phosphorsäure anzuwenden. Für größere Eisenkonzentrationen reichte jedoch der Phosphorsäuregehalt der bisher verwendeten Mischsäure nicht aus, so daß wir gemäß der Vorschrift von *Malzew* und *Temirenko* (l. c.) Einzelzusätze von 4 ml H_3PO_4 1 : 2 anwendeten. Zu jeder Einzelprobe (20 γ Cr) wurden 4 ml der genannten Phosphorsäure, 1 g Ammoniumpersulfat und 5 ml 0,4%iger Silbernitrat-Lösung zugefügt. Dann wurde in der üblichen Weise kolorimetriert (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Filter VG 9 Grün: 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 20 γ Cr + verschiedene Eisenmengen.

Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	0	2000	5000	10000
Extinktion E gefunden	0,228	0,223	0,218	0,217
	0,230	0,221	0,218	0,219
Sollwert von E für 20 γ Cr/100 ml	0,228*	—	—	—

Bei diesen Messungen wurde beobachtet, daß die Extinktion mit höheren Eisengehalten immer unbeständiger wird. Es setzte sofort eine Zersetzung der Färbung ein und der Zeigerausschlag des Instrumentes wurde kleiner. An sich ist schon die Phosphorsäure als negativer Katalysator bei der Zersetzung der Peroxyde bekannt. Im vorliegenden Falle scheint sich auch das Eisenion negativ katalytisch auszuwirken, denn die Zersetzung trat bei höheren Eisengehalten schneller ein. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht ein noch unzersetztes Peroxyd (Persulfat). Es wurden deshalb die Proben versuchsweise nach der normalen Kochzeit von 3 Minuten noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette; 20 γ Cr + verschiedene Mengen Fe; $^1/_2$ Stunde Nacherhitzung auf dem Wasserbad; sonst wie in Tabelle 4.

Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	0	5000	10000
Extinktion E	0,239$_5$	0,225	0,225

Die Beständigkeit der Färbung war nun besser und auch die E-Werte ein wenig höher als in Tabelle 4. Dies ist ein Hinweis, daß tatsächlich

* Unter analogen Bedingungen (ohne Fe-Zusatz) bestimmt.

die Kochzeit von 3 Minuten bei Gegenwart von Eisen nicht zur Zerstörung des Persulfats ausreicht. Um dies zu bekräftigen, wurden 500 γ Mn^{++} auf 100 ml zugefügt (ohne Fe-Zusatz). Nach der normalen Kochzeit von 3 Minuten wurde die Permanganatfärbung mit Natriumazid zerstört und dann die Lösung neuerlich 3 Minuten lang gekocht. In der Tat trat die Permanganatfärbung wieder auf. Es war also noch immer genügend Persulfat vorhanden. Nach der zweiten Entfärbung und dem dritten Kochen blieb die Probe farblos. Wurde jedoch der Versuch bei Gegenwart von 10 mg Fe/100 ml wiederholt, erschien die Permanganatfärbung noch ein drittes Mal. Dies beweist, daß Eisen der Zerstörung des Permanganats hinderlich ist. Bei einem dritten Versuch wurden dieselben Cr-, Mn- und Fe-Mengen wie beim zweiten Versuch verwendet, jedoch wieder 5 ml 2%ige Silbernitrat-Lösung zugegeben. Nach Entfärbung des Permanganats mit Natriumazid kam die Färbung nach weiterem Kochen nicht wieder zum Vorschein. Damit ist die Angabe von *Malzew* und *Temirenko*, daß die Oxydation des Chroms auch mit kleineren Katalysatormengen möglich sei, wohl bestätigt; da aber der Katalysator auch zur Zersetzung des überschüssigen Oxydationsmittels dient, was hier unbedingt notwendig ist, kann es vorkommen, daß eine kleinere Menge nicht mehr dazu ausreicht, um es in der vorschriftsmäßigen Kochzeit von 3 Minuten zu bewirken, besonders wenn negative Katalysatoren zugegen sind.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde fortab wieder mit einem Silbernitrat-Zusatz von 5 ml der 2%igen Lösung gearbeitet:

Tabelle 6.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette; 20 γ Cr + verschiedene Mengen Fe; 4 ml H_3PO_4 1 : 2; 5 ml 2%ige $AgNO_3$-Lösung.

Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	0	2000	5000	10000
Extinktion E	$0{,}240_5$	0,232	0,227	0,221

Bei den in Tabelle 6 angeführten Versuchen wurden die folgenden Beobachtungen gemacht:

1. Eine Zersetzung der Färbung während der Messung und daher eine Verkleinerung der Extinktion war nicht beobachtbar.

2. Während die Reaktion bei Abwesenheit von Eisen mit Phosphorsäurezusatz sehr langsam verlief, war sie mit steigendem Eisengehalt immer schneller. Das Eisenion scheint also beschleunigend auf die Reaktion zwischen Chrom und Diphenylcarbazid zu wirken.

3. Nach der Einstellung der größten Extinktion blieb diese eine Zeitlang konstant, dann begann aber wieder die Abnahme. Die Dauer der Konstanz der Extinktion bzw. die Beständigkeit der Färbung ist um so geringer, je größer der Eisengehalt der Lösung ist.

4. Die Extinktionen werden mit steigendem Eisengehalt kleiner.

Es wurde des weiteren die Art des Säurezusatzes variiert (Tabellen 7 und 8):

Tabelle 7.

Filter VG 9 Grün; 20 γ Cr; 4 ml Säuregemisch*; sonst alles wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	0	2000	5000	10000
Extinktion E	0,242	0,232	0,227	0,224

Die Anwesenheit der Schwefelsäure bewirkte eine etwas schnellere Einstellung der Extinktion, sonst war nichts wesentlich Neues zu bemerken.

Tabelle 8.

Wie in Tabelle 7, doch Säurezusatz nur 3 ml H_3PO_4 ($D = 1{,}89$).

Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	0	2000	5000	10000
Extinktion E	0,239	0,231	0,226	0,220

Bei diesen größeren Phosphorsäurezusätzen blieben die Extinktionen längere Zeit beständig als sonst. Durch größere Phosphorsäurezusätze wird also das Eisen besser gebunden. Es ist aber zu beachten, daß auch der Phosphorsäurezusatz seine Grenze dadurch findet, daß die Farbreaktion in einer 0,2-n-sauren Lösung die größte Farbintensität zeigt. Auch hier wurde wieder eine Abnahme der Extinktion mit steigender Eisenkonzentration bemerkt.

Zur Prüfung des Optimums der Reagensmenge wurde die Farbreaktion zunächst mit Hilfe von 1 ml 1%iger Diphenylcarbazidlösung ausgeführt und dann nach Einstellung der Extinktion neuerlich 1 ml Reagens zugesetzt.

1. Versuch: 20 γ Cr + 5 ml Säuregemisch (10 ml H_3PO_4 + 4 ml H_2SO_4 mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt); gefundene Extinktion $E = 0{,}247_5$.

2. Versuch: Wie Versuch Nr. 1, jedoch Zusatz von 5000 γ Fe; $E = 0{,}235$.

Der höhere Reagenszusatz verursachte also eine größere Extinktion, doch wird diese, wie zu erwarten war, durch die Gegenwart von Eisen verringert. Schließlich wurde der Einfluß des Silbers in Gegenwart von Fe(III)-ion untersucht. Die Abscheidung des Silberchlorids war früher als überflüssig, ja schädlich erkannt worden. Es sollte noch geprüft werden, ob das Silbersalz bei Anwesenheit von Eisen nicht doch störend wirke, wenn es nicht entfernt wird. Da die verwendeten Standardlösungen bereits das Chrom als Chromat enthielten und die Oxydation immer deshalb ausgeführt wurde, um unter den gleichen Verhältnissen zu arbeiten wie in der Praxis (z. B. Oxydation des Mangans zu Permanganat),

* 10 ml H_3PO_4 + 4 ml konz. H_2SO_4 im Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

wurden nun Versuche ohne Zusatz des Silbersalzes und daher auch ohne Oxydation der Probe ausgeführt:

1. Versuch: 20 γ Cr/100 ml; $E = 0{,}234$.

2. Versuch: 20 γ Cr + 2000 γ Fe in 100 ml; $E = 0{,}216$.

Die Beeinflussung der Farbreaktion durch die Gegenwart von Eisen erfolgt also auch bei Abwesenheit von Silbersalz.

Es wurde auch untersucht, ob der Eisengehalt der Probe nicht irgendwie die spektrale Zusammensetzung des hindurchtretenden Lichtes ändert. Die Versuche wurden mit je zwei hintereinander geschalteten Küvetten ausgeführt*.

1. Messung: 50 γ Cr/100 ml + 5 ml (H_2SO_4 + H_3PO_4)-Lösung (wie früher) + 1 ml Reagens (Endvolumen 100 ml); Schichtdicke 15 mm. Dieser Küvette wurde eine zweite, die außerdem noch 5000 γ Fe/100 ml enthielt, aber ohne Reagenszusatz, vorgeschaltet. Die Extinktion E war 0,262.

2. Messung: Das Reagens wurde nun zu einer Probe gleicher Zusammensetzung, aber mit einem Zusatz von 5000 γ Fe/100 ml zugefügt und dieser Küvette eine zweite mit reinem Wasser vorgeschaltet. Die Extinktion E war 0,250.

Die Ursache der Erniedrigung der Extinktion durch das in der Probe mit anwesende Eisen ist also nicht spektraler Natur.

Als Ergebnis aller vorstehenden Versuche bei Anwesenheit von Eisen läßt sich feststellen, daß grundsätzlich Chrom auch in diesem Falle bestimmbar ist, wenn genügend Phosphorsäure zugefügt wird, da die dabei erhaltenen Werte sich vorzüglich reproduzieren lassen. Bei praktischen Analysen könnte man in folgender Weise verfahren:

1. Man bestimmt auf irgendeine einfache Art den annähernden Eisengehalt und fügt dann der Standardlösung ungefähr die gleiche Eisenmenge zu.

2. Bei Betrachtung der Abnahme der Extinktion in Gegenwart von Eisen sind die E-Differenzen bei Eisengehalten von 0 bis 50 γ/ml um ein Mehrfaches größer als bei Eisengehalten zwischen 50 und 100 γ/ml. Im letzteren Falle sind sie sogar recht gering und konnten praktisch vernachlässigt werden. Man könnte deshalb sowohl zur Probe selbst als auch zur Standardlösung Eisen in einer Konzentration von 50 γ/ml zugeben. Die in den Gläsern selbst enthaltenen Eisenmengen würden sich dann nicht mehr störend auswirken. Diese Vorgangsweise wurde auch bei den folgenden Versuchen angewendet.

Endgültige Aufstellung der Eichkurve.

Eine bestimmte Menge Chrom wurde in einen 100-ml-Meßkolben gebracht, mit 5 mg Eisenion + 4 ml H_3PO_4 (1 : 2) + 5 ml 2%iger

* Eine nähere Beschreibung derartiger Versuche wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit über die Kolorimetrie gefärbter Lösungen erfolgen.

Silbernitrat-Lösung + 1 g Ammoniumpersulfat versetzt und 3 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf 100 ml aufgefüllt, in eine 100-ml-Küvette gebracht und das Kolorimeterinstrument eingestellt. Darauf wurde 1 ml Reagenslösung zugefügt und nach Umrühren die Extinktion abgelesen (Abb. 2).

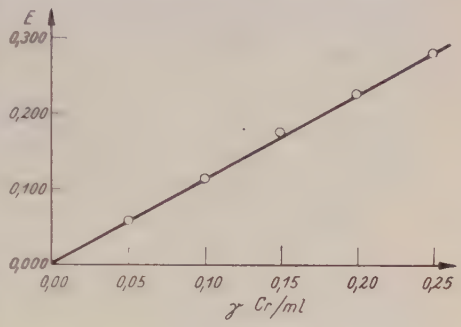


Abb. 2.

Einfluß des Kupfers.

Kupfer verringert ähnlich wie Eisen die Extinktion der Farbreaktion. Dieser Einfluß strebt mit zunehmender Menge des Kupfers einem Maximum zu, das schon bei einem Zusatz von 5 γ Cu/ml erreicht ist. Kupferkonzentrationen über 50 γ/ml vermindern bereits die Beständigkeit der Färbung (Tabelle 9).

Tabelle 9.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette; 20 γ Cr + 10 ml H_2SO_4 1 : 5; verschiedene Mengen Cu.

Zugefügte Cu-Menge in γ/100 ml	100	200	500	1000	5000
Extinktion E	0,234	0,230	0,229	0,228	0,229

Extinktion ohne Cu-Zusatz $E = 0{,}242$.

Einfluß des Nickels.

Die Arbeitsweise bei diesen Versuchen war analog derjenigen beim Kupferzusatz. Eine Beeinflussung der Farbreaktion durch Nickel war nicht feststellbar (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Bedingungen analog zu Tabelle 9.

Zugefügte Ni-Menge in γ/100 ml	—	5000
Extinktion E	0,242	0,244

Einfluß des Kobalts.

Die Arbeitsweise war analog derjenigen beim Zusatz von Kupfer bzw. Nickel. Ein Einfluß der Gegenwart begrenzter Kobaltmengen auf die Farbreaktion konnte nicht festgestellt werden (Tabelle 11).

Tabelle 11.
Bedingungen analog zu Tabelle 9.

Zugefügte Co-Menge in γ/100 ml	—	5000
Extinktion E	0,242	0,244

Einfluß des Urans.

Auch hier war die Arbeitsweise die gleiche wie bei den Versuchen mit Zusatz von Kupfer, Nickel oder Kobalt. Ein Einfluß relativ großer Uranmengen war nicht zu beobachten (Tabelle 12).

Tabelle 12.
Bedingungen analog zu Tabelle 9.

Zugefügte U-Menge in γ/100 ml	—	10000
Extinktion E	0,243	$0{,}242_5$

Einfluß des Molybdäns.

Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei den Versuchen mit Zusatz von Kupfer, Nickel, Kobalt oder Uran (Tabellen 13 und 14).

Tabelle 13.
Bedingungen analog zu Tabelle 9; in *einem* Fall Zusatz von Cu.

Zugefügte Mo-Menge in γ/100 ml	—	1000	5000	5000	10000
Zugefügte Cu-Menge in γ/100 ml	—	—	—	1000	—
Extinktion E	0,243	0,235	$0{,}229_5$	0,223	0,227

Tabelle 14.
Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette; 20 γ Cr + 4 ml H_3PO_4 (1:2) + verschiedene Mengen Mo (+ in *einem* Fall Fe).

Zugefügte Mo-Menge in γ/100 ml	—	5000	10000
Zugefügte Fe-Menge in γ/100 ml	—	5000	—
Extinktion E	0,241	0,221	0,230

Molybdän hat also ähnliche Wirkungen auf die Farbreaktion wie Eisen und Kupfer.

B. Versuche mit Gläsern.

0,5 g Glas wurden mit einer bekannten Menge Chrom versetzt und in der üblichen Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung wurde in einen 100-ml-Meßkolben filtriert und aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde in einen zweiten 100-ml-Kolben gebracht. Weiterhin wurde, wie bei der Herstellung der Eich-

kurve beschrieben, verfahren, also auch mit 5 mg Eisenion versetzt. Der einzige Unterschied war, daß die durch den Mangangehalt der Gläser hervorgerufene Permanganatfärbung nach dem Kochen in der noch heißen Probe mit einer Spur Natriumazid entfärbt wurde.

Kalkglas:

1. Probe: Einwaage 0,5 g; zugefügt 50 γ Cr, entsprechend 0,010% Cr; verwendet 20 ml der Gesamtprobe (100 ml) für die Einzelbestimmung;

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}118$, das ist 10,3 γ Cr, entsprechend $0{,}010_3$% Cr;
2. $E = 0{,}116$, das ist 10,1 γ Cr, entsprechend $0{,}010_1$% Cr;
3. $E = 0{,}118$, das ist 10,3 γ Cr, entsprechend $0{,}010_3$% Cr.

2. Probe: Einwaage 0,5 g; zugefügt 45 γ Cr, entsprechend 0,009% Cr; verwendet für die Einzelbestimmung 25 ml der Gesamtprobe (100 ml);

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}134$, das ist 11,7 γ Cr, entsprechend $0{,}009_4$% Cr;
2. $E = 0{,}132$, das ist 11,55 γ Cr, entsprechend $0{,}009_2$% Cr.

Jenaer Geräteglas:

Einwaage 0,5 g; zugefügt 70 γ Cr, entsprechend 0,014% Cr; verwendet für die Einzelbestimmung je 20 ml der Gesamtprobe (100 ml);

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}162$, das ist 14,2 γ Cr, entsprechend $0{,}014_2$% Cr;
2. $E = 0{,}164$, das ist 14,4 γ Cr, entsprechend $0{,}014_4$% Cr;
3. $E = 0{,}161$, das ist 14,1 γ Cr, entsprechend $0{,}014_1$% Cr.

Bleiglas:

Da nach *A. Thiel* (l. c.) Blei die Chrombestimmung mit Diphenylcarbazid stören soll, wurde zunächst ein quantitativer Vorversuch mit Bleilösung ausgeführt (Tabelle 15).

Tabelle 15.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette; 20 γ Cr/100 ml.

Zugefügte Pb-Menge in γ/100 ml	—	4000*
Extinktion E	0,240	$0{,}240_5$

1. Probe: Einwaage 0,5 g; zugefügt 75 γ Cr, entsprechend 0,015% Cr; verwendet für die Einzelbestimmung je 20 ml der Gesamtprobe (100 ml);

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}165$, das ist 14,6 γ Cr, entsprechend $0{,}014_6$% Cr;
2. $E = 0{,}168$, das ist 14,8 γ Cr entsprechend $0{,}014_8$% Cr.

2. Probe: Einwaage 0,5 g; zugefügt 60 γ Cr, entsprechend 0,012% Cr; verwendet für die Einzelbestimmung je 20 ml der Gesamtprobe (100 ml);

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}130$, das ist 11,4 γ Cr, entsprechend $0{,}011_4$% Cr;
2. $E = 0{,}132$, das ist 11,6 γ Cr, entsprechend $0{,}011_6$% Cr.

Beim Bleiglas treten offenkundig Chromverluste durch Okklusion im Bleisulfat ein, das beim Aufschluß zurückbleibt.

* Die Löslichkeit des $PbSO_4$ ist bei 17° 4,0 mg/100 ml H_2O.

Bestimmung des Eigengehaltes der Gläser an Chrom.

2 g Glassubstanz wurden eingewogen und nach *Berzelius* aufgeschlossen. Von dem Gesamtvolumen von 100 ml wurde ein aliquoter Teil zur Chrombestimmung verwendet.

Kalkglas:

Ergebnisse: 1. 25 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}035$, das ist 2,8 γ Cr, entsprechend 5,6 γ Cr in 1 g ($= 0{,}0005_6\%$);
2. 40 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}055$, das ist 4,6 γ Cr, entsprechend 5,8 γ Cr in 1 g ($= 0{,}0005_8\%$).

Jenaer Geräteglas:

Ergebnisse: 1. 25 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}026$, das ist 2 γ Cr, entsprechend 4 γ Cr in 1 g ($= 0{,}0004\%$);
2. 50 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}048$, das ist 4 γ Cr, entsprechend 4 γ Cr in 1 g ($= 0{,}0004\%$).

Bleiglas:

Ergebnisse: 1. 50 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}007$. Dieser niedrige Wert kann vernünftigerweise keinem Chromgehalt zugeordnet werden;
2. 50 ml Lösung verwendet; $E = 0{,}006$. Für den entsprechenden Chromgehalt gilt dasselbe.

Korrigierte „Chromgehalte" der Glassorten (denen bekannte Chrommengen zugefügt worden waren, s. S. 537).

Tabelle 16. „Cr-Gehalte" in Prozent.

		1. Probe	2. Probe
Kalkglas	Parallelwerte	$0{,}009_7$ $0{,}009_5$	$0{,}008_8$ $0{,}008_6$
		$0{,}009_7$	
	Mittelwert	$0{,}009_6$	$0{,}008_7$
	Sollwert	$0{,}010_0$	$0{,}009_0$
Jenaer Geräteglas	Parallelwerte	$0{,}013_8$ $0{,}014_0$	—
		$0{,}013_7$	—
	Mittelwert	$0{,}013_8$	—
	Sollwert	$0{,}014_0$	—
Bleiglas	Parallelwerte	$0{,}014_6$ $0{,}014_8$	$0{,}011_4$ $0{,}011_6$
	Mittelwert	$0{,}014_7$	$0{,}011_5$
	Sollwert	$0{,}015_0$	$0{,}012_0$

C. Ermittlung der Mindestgrenzen der Bestimmbarkeit des Chroms.

Für die Versuche mit größeren Chromkonzentrationen wurde hier auch die dem *Lange*schen Universalkolorimeter beigegebene Küvette mit 1 mm Schichtdicke verwendet.

1. *Obere Grenze.* Filter VG 9 Grün; verschiedene Chromkonzentrationen + 10 ml H_2SO_4 (1 : 5) + 2 ml Reagens, auf 100 ml aufgefüllt; Mikroküvette (1 mm Schichtdicke).

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

Die Streuung bei höheren Chromkonzentrationen und die leichte Krümmung der Kurve gestatten ihre Verwendung nur bis zu einer Konzentration von 10 γ Cr/ml.

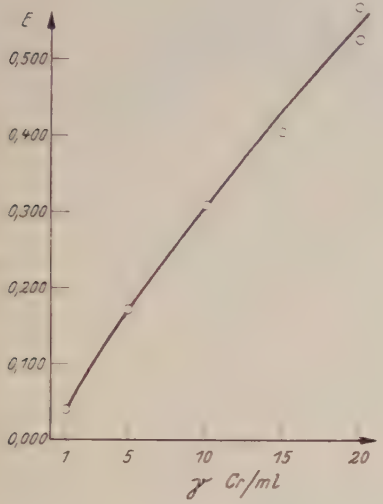


Abb. 3.

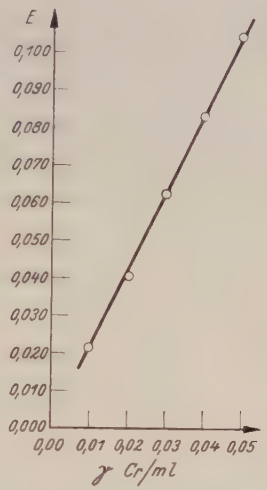


Abb. 4.

2. *Untere Grenze.* Filter VG 9 Grün; verschiedene Chromkonzentrationen + 10 ml H_2SO_4 (1 : 5) + 2 ml Reagens, auf 100 ml aufgefüllt; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 100% Absorption auf eine Lösung mit 0,5 γ Cr/ml eingestellt.

Die Ergebnisse sind aus Abb. 4 zu entnehmen.

Die ausgezeichnete Linearität der Kurve zeigt, daß man bei der beschriebenen Arbeitsweise unter Verwendung der 100-ml-Küvette mit 34 mm Schichtdicke ohne weiteres Chromkonzentrationen bis zu 0,01 γ/ml abwärts bestimmen kann.

Für geringe Chromkonzentrationen wurde auch noch der Einfluß der Azidität bestimmt (Tabelle 17).

Tabelle 17.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 20 γ Cr/100 ml + + verschiedene Mengen H_2SO_4 (1 : 5).

Zugefügte H_2SO_4-Menge in ml	1	5	10	20	50
Extinktion E	0,245	0,243$_5$	0,243	0,240	0,168

Es zeigte sich neuerlich, daß die Extinktion mit steigender Azidität geringer wird. Hingegen nimmt bei geringerer Azidität die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Da die Extinktion bei einem Schwefelsäurezusatz von 5 ml (1 : 5) auf 100 ml noch einen sehr hohen Wert hat und auch die Reaktionsgeschwindigkeit brauchbar ist, bestätigt dies abermals, daß die Vorschrift von *Malzew* und *Temirenko* (l. c.), in 0,2-n-Säurekonzentration zu arbeiten, begründet ist.

D. Endgültige Arbeitsvorschrift.

Auf Grund der vorliegenden Versuche und Beobachtungen erscheint uns für die kolorimetrische Chrombestimmung in Gläsern, unter Anwendung des *Lichtelektrischen Universalkolorimeters Mod. III.* nach *B. Lange*, die folgende Arbeitsweise als die zweckmäßigste:

Zirka 0,5 g Glas werden in einem Platintiegel mit Fluß- und Schwefelsäure (nach *Berzelius*) bis zur Lösung der Probe und Auftreten der Schwefeltrioxyddämpfe aufgeschlossen. Der abgekühlte Tiegelinhalt wird nun mit Wasser aufgenommen, in einen 100-ml-Meßkolben filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. 20 bis 25 ml dieser Lösung werden in einen zweiten 100-ml-Meßkolben einpipettiert + 4 ml Phosphorsäure (1 : 2) + 1 ml Eisensulfatlösung (5 mg Fe/ml) + 5 ml Silbernitrat (2%ig) + zirka 1 g Ammoniumpersulfat. Hierauf wird diese Probe 3 Minuten gekocht und möglichst heiß und unter Umschütteln mit einer Spur Natriumazid versetzt. Es ist dabei zu beachten, daß das Natriumazid vollkommen zersetzt sein muß, da sonst beim Abkühlen der Probe eine weiße Trübung entstehen kann. Die Probe wird nun unter der Wasserleitung abgekühlt, auf 100 ml aufgefüllt, in eine 100-ml-Küvette gegossen und diese in das Kolorimeterinstrument eingesetzt. Nach der Einstellung des Instrumentes wird in die Küvette 1 ml Reagens (1 g Diphenylkarbazid in 100 ml Alkohol 96%ig) einpipettiert, mit einem Kugelrührer gut durchgerührt und die Extinktion abgelesen. Auf einer entsprechend hergestellten Eichkurve findet man dann den Chromgehalt.

Die hier angeführte Einwaage und Verdünnung entsprechen einem Chromgehalt des Glases von rund 0,01% Chrom. Es ist verständlich, daß diese bei anderen Chromgehalten entsprechend variiert werden müssen.

Zusammenfassung.

Es wurde das Diphenylcarbazid auf seine Verwendbarkeit zur spektrophotometrischen Bestimmung ganz kleiner Chrommengen in Silikatgläsern untersucht. Eine Arbeitsmethode mit Hilfe des *Lange*schen Universalkolorimeters wird angegeben, wodurch die Bestimmung des Chroms auch neben verschiedenen anderen Schwermetallen, insbesondere neben Eisen, ermöglicht wird. Der Einfluß von Säureart, Säuregrad und Temperatur wird geprüft.

Summary.

A study was made of diphenylcarbazide relative to its applicability to the spectrophotometric determination of very small amounts of chromium

in silicate glasses. A procedure is given, involving the use of the *Lange* universal colorimeter, whereby it is made possible to determine chromium even in the presence of other heavy metals, especially iron. The effect of the kind of acid, strength of acid, and temperature was investigated.

Résumé.

On a étudié la diphénylcarbazide pour son applicabilité au dosage spectrophotométrique de très petites quantités de chrome dans les verres silicatés. On donne le mode opératoire au moyen du colorimètre universel de *Lange* grâce auquel le dosage du chrome, même à côté d'autres métaux lourds variés, principalement du fer, est rendu possible. On étudie l'influence de la nature de l'acide, du degré d'acidité et de la température.

Literatur.

[1] *P. Cazeneuve*, J. pharm. chim. (6), **12**, 150 (1900); durch Chem. Zbl. **1900 II**, 645; Bull. soc. chim. Paris (3), **23**, 701 (1900); durch Chem. Zbl. **1900 II**, 782 und Z. analyt. Chem. **41**, 568 (1902); Bull. soc. chim. Paris (3), **25**, 758 (1901); durch Chem. Zbl. **1901 II**, 682. — *N. M. Stover*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2363 (1928). — *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Mikrochem., Pregl-Festschrift 80 (1929). — *K. Heller* und *P. Krumholz*, Mikrochem. **7**, 213 (1929). — *F. Feigl*, Z. angew. Chem. **44**, 739 (1931). — *K. Klanfer*, Mikrochem. **9**, 34 (1931).

[2] *W. Koch*, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. H. 2, **37** (1938). — *P. Klinger*, *W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Z. angew. Chem. **53**, 544 (1940). — *W. F. Malzew* und *T. P. Temirenko*, Sawodskaja Laboratorija **10**, 357 (1941); durch Chem. Zbl. **1942 II**, 2509.

[3] *A. Dingswall* und *H. T. Beans*, Amer. J. Cancer **16**, 1499 (1932). — *A. Dingswall*, *R. G. Crosen* und *H. T. Beans*, Amer. J. Cancer **21**, 606 (1934).

[4] *G. P. Rowland* jun., Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 442 (1939).

[5] *D. Brard*, Ann. chim. analyt. chim. appl. (3), **17**, 201 (1935); durch Chem. Zbl. **1935 II**, 3269.

[6] *F. Feigl*, Mikrochem., Emich-Festschrift, 127 (1930).

[7] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie Berlin. 1941. S. 114.

[8] *A. Thiel*, Absolutkolorimetrie, W. de Gruyter Berlin. 1939. S. 93.

Aus dem Institut für anorganische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol*.

Von

Herbert Barber und **Djelil Ali.**

(Eingelangt am 26. August 1950.)

Im Gegensatz zu den so zahlreich vorliegenden, äußerst gründlichen Untersuchungen über die Natur des Wassers als Lösungsmittel sind die Kenntnisse des Verhaltens anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln und hier insbesondere in Methanol sehr lückenhaft. Einige annähernd genaue Versuche über Löslichkeit liegen nur bei Äthanol vor, wobei es sich fast durchgehend um ältere Arbeiten handelt, welche, mit heutigem Maßstab gemessen, nur Anhaltspunkte und wenig exakte Ergebnisse liefern. Es soll bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt bleiben, daß anscheinend das Hauptinteresse an der möglichen Verwendung organischer Lösungen gegen Ende des vorigen Jahrhunderts und um die Jahrhundertwende festzustellen ist. Allerdings war es weniger das Bestreben, neue Lösungsmittel kennenzulernen; vielmehr handelt es sich um Beobachtungen, welche bei der Prüfung des Verhaltens der betreffenden organischen Verbindung unter anderem auch mit anorganischen Salzen gemacht wurden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit, welche als erste Mitteilung über ein entwicklungsfähiges Arbeitsgebiet aufzufassen ist, sollen orientierende Versuche sein. Daher wurden typische Salze, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, gewählt und ihr Verhalten zu dem ersten Glied der Alkoholreihe untersucht, um so die Methodik und die grundlegenden Feststellungen für weitere Untersuchungen zu gewinnen.

Aus den vorstehenden Ausführungen soll auch hervorgehen, daß die Ergebnisse vielleicht nicht immer den Erfordernissen der Exaktheit

* Die vorliegende Arbeit stellt den ersten Teil der Doktordissertation von *D. Ali* dar, die 1947 an der Technischen Hochschule in Wien approbiert wurde.

in jedem einzelnen Falle gerecht werden, sondern in erster Linie darauf abgestellt sind, der analytischen Chemie und insbesondere der Mikrochemie neue Möglichkeiten zu eröffnen, welche späterhin ausgewertet und vervollständigt werden.

Es wurde angestrebt, einen möglichst vielseitigen Überblick über die Löslichkeitsverhältnisse zu gewinnen, wobei es in der Natur der Sache lag, Hydrate zu verwenden und mit besonderer Aufmerksamkeit die aus den Lösungen gewonnenen Ausscheidungen zu prüfen, die bei mikroskopischen und analytischen Untersuchungen, insbesondere betreffs Spurenelementen eine Bereicherung der mikrochemischen Arbeitsweise gestatten sollen.

A. Methodik der exakten Löslichkeitsbestimmung.

Jede Löslichkeitsbestimmung erfordert:

a) Sättigung des Lösungsmittels bei gegebener Temperatur und
b) Ermittlung der in Lösung gegangenen Menge an Festkörper, sowie
c) Untersuchung des Bodenkörpers.

a) Sättigung (Einstellen des Gleichgewichtswertes).

In der Literatur sind eine Reihe von Apparaturen zum Erreichen einer an Bodenkörper gesättigten Lösung beschrieben. Sorgfältige Bestimmungen der Löslichkeit bei Raumtemperatur verlangen ein ständiges kräftiges Durchmischen des heterogenen Gemisches. Dementsprechend wurde für die nachfolgenden Versuche ein Thermostat mit Schütteleinrichtung erstellt, der sich eng an die von *Noyes*[1] angegebene Apparatur anlehnt. Auf einer durch einen Elektromotor auf verschiedene Drehzahlen einstellbaren Achse war eine Haltevorrichtung für kleine, mit Schliffstopfen versehene Glasfläschchen angebracht, die die Vorteile rascher Anbringungsmöglichkeit mit dem eines festen Anpressens des Flaschenverschlusses verband; außerdem war eine sichere Führung der Glasgefäße gewährleistet. Das Ganze befand sich in einem Thermostaten, der sowohl mit stehendem, wie mit fließendem Wasser betrieben werden konnte.

Die nachgeschliffenen Glasstopfen wurden, um völliges Abdichten zu erreichen, mit Paraffin eingegossen; hingegen wurde keinerlei Hahnfett benützt, um Verunreinigungen des Methanols zu vermeiden.

Die Versuchstemperatur war möglichst gleich der jeweils vorhandenen Raumtemperatur, um bei den nachfolgenden Operationen (Filtrieren usw.) keine Änderung des Löslichkeitswertes zu bewirken; die Schüttelddauer betrug rund 15 Stunden.

Die bei Siedetemperatur der Lösung vorgenommenen Bestimmungen wurden teils durch Extraktion, teils durch anhaltendes Kochen am

Rückflußkühler ausgeführt. Das erstere Verfahren war nur für annähernde Werte brauchbar, da die verwendete Mikroextraktionsapparatur nicht den nötigen Wirkungsgrad erreichte. Beim Kochen am Rückflußkühler wurde der Zutritt von Feuchtigkeit durch Anbringen eines Verschlusses am Kühlerende verhindert. Reaktionsdauer 4 Stunden.

b) Bestimmung des Gehaltes der Lösung an fester Substanz.

War die Sättigung vollendet und ungelöster Bodenkörper zurückgeblieben, wurde möglichst rasch in ein vorbereitetes Auffanggefäß abgesaugt. Dabei befand sich die bedeckte Glassinternutsche G 3 unter den gleichen Temperaturbedingungen wie die Versuchslösung; zu diesem Zwecke wurde ein eigener Glasmantel angefertigt, in dem sich Wasser von der Temperatur der Lösung befand.

Aus dem klaren Filtrat wurden gemessene Volumina Lösung mittels Pipette oder aus einer abgedeckten Bürette entnommen, in Quarzschälchen abgedampft und der verbliebene Rückstand ausgewogen. Wegen der Gefahr des Verspritzens erwies sich am zweckmäßigsten blasenloses Abdunsten bei relativ niedriger Temperatur und erst ihre anschließende Steigerung bis zu den erwünschten Trocknungsgraden. Bei den untersuchten Metallsalzen war ein Verflüchtigen des Gelösten mit den Dämpfen des Lösungsmittels nicht zu befürchten. Um mit den geringen Lösungsmengen das Auslangen zu finden, wurde in Weiterentwicklung der Apparatur von *Rothmund*[2] ein in der Mikroanalyse gebräuchliches Filterstäbchen direkt mit einer 1-ml-Pipette verbunden und so Lösung und Bodenkörper bequem getrennt. Diese Anordnung dürfte auch in anderen Fällen sehr bequem sein; sie bietet den Vorteil, mit relativ sehr geringen Lösungsmengen (rund 2 ml) auszukommen. Da sich die üblichen Filterstäbchen als zu fein erwiesen, ist es angezeigt, sie durch Fritten G 3 zu ersetzen.

c) Untersuchung des Bodenkörpers.

Oft zeigte der Bodenkörper schon äußerlich, daß Veränderungen in der Zusammensetzung eingetreten sein mußten: an Stelle grober Kriställchen war ein feines Kristallmehl entstanden; oder es war ein Zusammenbacken zu beobachten, das auf eine Umkristallisation hindeutete. Daher wurde jeder Bodenkörper vor der Analyse mikroskopisch untersucht.

Mikroskopische Untersuchung.

Der Löserückstand wurde mit Alkohol geschlämmt und so Kristallmehl von Krusten und gröberen Klumpen getrennt; die benutzten Vergrößerungen schwankten zwischen 100- bis 500mal. Zum Teil wurde auch im polarisierten Licht gearbeitet. Die zu untersuchenden Kristalle sind sorgfältig durch ein

Deckgläschen vor dem Zutritt von Feuchtigkeit und dem Abdunsten des Alkohols zu schützen, sonst kommt es häufig zu einer Zersetzung, bzw. Neukristallisation des ursprünglichen Körpers.

Zeigte das mikroskopische Bild, daß eine Veränderung des Bodenkörpers vorangegangen war, so schloß sich eine Analyse des neuen Stoffes an. Da mit einer Veränderung des Verhältnisses Base : Säure kaum zu rechnen war, blieb die flüchtige Komponente des festen Stoffes zu prüfen, ob sie aus Kristallwasser oder aus Kristallmethanol (gegebenenfalls auch aus beiden) bestand. Weiterhin war es von Interesse, wieviel Mole an flüchtiger Komponente nunmehr vorhanden waren.

Die erste Frage konnte in Vorversuchen im Proberohr ermittelt werden; Flüchtigkeit, Art der Kondensatbildung, Geruch und Geschmack gaben bereits wichtige Hinweise.

Hierauf wurde der Anteil der flüchtigen Komponente quantitativ bestimmt und dadurch die formelmäßige Zusammensetzung ermittelt. Zunächst dekantierte man den Niederschlag mehrfach mit reinem Methanol und ließ ihn an der Luft unter häufigem Durchmischen trocknen (was bei dem hohen Dampfdruck des Methanols nicht lange Zeit in Anspruch nimmt); dann wurde der Niederschlag fein gepulvert und bei erhöhter Temperatur scharf — meist 4 bis 6 Stunden hindurch — getrocknet und ausgewogen; die hierbei entstehenden wasserfreien oder zumindest wasserarmen Verbindungen sind stets mehr oder weniger hygroskopisch und es ist streng auf Auswägen im bedeckten Gefäß zu achten. Die Trocknungstemperaturen schwanken — ebenso wie im Falle der Löslichkeitsbestimmungen — in weiten Grenzen.

In manchen Fällen täuscht die optische Betrachtung eine Veränderung des Bodenkörpers vor, die durch keinerlei Reaktionen begründet ist; er nimmt ein halb durchscheinendes und daher gallertiges und gequollenes Aussehen an. Z. B. zeigt Natriumfluorid in Methanol dieses Verhalten; einem anderen Beispiel begegneten Verfasser bei späteren Versuchen mit Aluminiumsulfathydrat in Trichloräthylen. Es kann gezeigt werden, daß dies nur auf der Gleichheit, bzw. weitgehenden Übereinstimmung der Brechungszahlen beruht.

NaF	$n = 1{,}336$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,aq$	$n = 1{,}48$
CH_3OH	$n = 1{,}33$	$CHCl : CCl_2$	$n = 1{,}48$

Der chemisch reine käufliche Methylalkohol wurde zunächst einer Fraktionierung unterworfen, wobei eine kleine Menge des Vorlaufes sowie der ganze Nachlauf (ein Drittel) verworfen wurden. Nun belief sich der Wassergehalt auf etwa $2\,\%$. Eine Probe wurde durch Abdampfen auf Rückstandsfreiheit geprüft. Hierauf wurden die Einzelbestimmungen vorgenommen, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Wasserfreies Salz	Temp.	Löslichkeit g Salz in 1000 ml	Hydrat	Löslichkeit g wasserfreies Salz in 1000 ml	Zugehöriger Bodenkörper
NaF	15	1,8	—	—	—
KCl	10	4,28	—	—	—
$BaCl_2$	10	—	2 aq	21,5	$BaCl_2$
$NiCl_2$	5	—	6 aq	376	—
$CuCl_2$	5	—	3 aq	684	$CuCl_2 \cdot 2$ aq
$NaOOC \cdot CH_3$ ...	15	—	3 aq	258	$CH_3COONa \cdot 3$ aq
Na_2CO_3	15	2,6	10 aq	2,1	$Na_2CO_3 \cdot$ aq
K_2SO_3	10	—	2 aq	28,9	$K_2CO_3 \cdot 2$ aq
$(NH_4)_2CO_3$	10	—	aq	91	$(NH_4)_2CO_3 \cdot$ aq
Na_2SO_4	15	0,06	10 aq	0,37	$Na_2SO_4 \cdot$ aq
$NiSO_4$	5	—	7 aq	115	$NiSO_4 \cdot 6$ aq
$CuSO_4$	5	—	5 aq	9	$CuSO_4 \cdot 3$ aq
$ZnSO_4$	5	—	7 aq	11	$ZnSO_4 \cdot CH_3OH$
K_2CrO_4	10	0,38	—	—	—
Na_2HPO_4	15	0,24	12 aq	0,26	Na_2HPO_4?
$K_4Fe(CN)_6$	10	—	3 aq	0,12	$K_4Fe(CN)_6$
$K_3Fe(CN)_6$	10	0,23	—	—	—

Die Ergebnisse stellen Mittelwerte aus je zwei Einzelbestimmungen dar. Löslichkeit von Hydrat und wasserfreier Substanz sind nebeneinander angeführt. Die Größen selbst sind aber durchwegs auf wasserfreie Substanz berechnet. In einer letzten Spalte sind die (manchmal nur vermuteten) mit den Lösungen der Hydrate im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper angegeben.

Im Grunde handelt es sich bei den Lösevorgängen der Hydrate um komplexe Verhältnisse. Es liegt ein ternäres System Metallsalz—Methanol—Wasser vor, bei dem die Zusammensetzung des Lösungsmittels, bestehend aus Methanol-Wasser-Gemisch selbst wieder von der in Lösung gegangenen Menge an Metallsalzhydrat abhängig ist.

Das besondere Augenmerk sei auf das Verhältnis der Löslichkeit der wasserfreien Salze gegenüber derjenigen der Hydrate gerichtet. Hierzu werden auch die aus der Tabelle 1 der Methanollöslichkeiten bekannt gewordenen Beispiele herangezogen:

In der Regel wird angenommen, daß die Löslichkeit eines Hydrats in mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln stets größer ist, als die der wasserfreien Verbindung (bei mit Wasser unmischbaren Lösungsmitteln ist lange bekannt, daß Hydrate viel unlöslicher sein können als die wasserfreien Salze, z. B. $AlCl_3 \cdot 6$ aq bzw. $AlCl_3$ in Äther). Dies trifft auch häufig zu; ein besonders schönes Beispiel findet sich bei Na_2SO_4, bei dem die Löslichkeit beim Übergang vom wasserfreien

Salz zum Dekahydrat auf den 6-fachen Wert ansteigt. Ferner finden wir einen starken Anstieg bei $BaCl_2$, $MgSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$; bei Äthylalkohol finden wir solche Fälle bei $CaCl_2$, $NiCl_2$; Na_2HPO_4 zeigt demgegenüber nur einen ganz geringen Anstieg. In einer Reihe von Beispielen tritt sogar das Gegenteil ein, d. h. beim Übergang vom Hydrat zur wasserfreien Verbindung steigt die Löslichkeit an. Schon bei Na_2CO_3 scheint dies in geringem Maße der Fall zu sein; sodann findet sich dies bei Äthylalkohol ($CuCl_2$ und $BaBr_2$) und bei Aceton ($CuCl_2$). Diese Erscheinung tritt offenbar um so stärker hervor, je weniger verwandt organisches Lösungsmittel und Wasser sind. Ein besonders schönes Beispiel kann auch aus dem folgenden Abschnitt entnommen werden: $BeSO \cdot 4\,aq$ ist in Alkohol viel schwerer löslich als $BeSO_4$.

Diese Erscheinung stellt eine bisher wenig beachtete Unregelmäßigkeit im Verlauf der Löslichkeit eines Stoffes in Lösungsmittelgemischen dar. Die Löslichkeitskurve verläuft nicht linear oder wenig gekrümmt, sondern durchläuft ein ausgesprochenes *Minimum*. Von diesem Wert steigt die Löslichkeit sowohl gegen die reine Komponente A (Wasser), als auch gegen die reine Komponente B (Äthanol) an (es sind auch Beispiele bekannt, bei denen die Löslichkeit durch ein Maximum schreitet, z. B. $BeSO_4 \cdot 4\,aq$ und Methanol—Schwefelsäure). Weiters zeigen die Hydrate ein abnormes Verhalten der Löslichkeits-Temperatur-Kurve; der Grund besteht im zunehmenden Wassergehalt mit ansteigender Löslichkeit. Dadurch wird der normale Temperaturanstieg der Löslichkeit vervielfacht. Der steile Kurvenverlauf wird durch die (weiter unten) bestimmte Löslichkeit von $BeSO_4 \cdot 4\,aq$ in Methanol bzw. Äthanol bei Raum- und Siedetemperatur belegt. Die Löslichkeitswerte schnellen auf den 80- bis 100fachen Wert empor.

Es sind in der Literatur manchmal Angaben zu finden, wonach Metallsalzhydrate, z. B. $FeSO_4 \cdot 7\,aq$, in Methanol zunächst eine instabile Lösung bilden, aus der sich das ursprüngliche Salz neuerlich abscheide. Dies ist unzutreffend: die Lösung ist zwar instabil, doch nicht gegenüber dem ursprünglichen Bodenkörper, sondern einem neuentstehenden anderer Zusammensetzung gegenüber. Außer bei dem in der Literatur beschriebenen Beispiel $FeSO_4 \cdot 7\,aq$ wurde dies bei $CuSO_4 \cdot 5\,aq$, $NiSO_4 \cdot 7\,aq$ und $ZnSO_4 \cdot 7\,aq$ festgestellt. Aus der Thermodynamik ist bekannt, daß der stabilste Stoff stets die geringste Löslichkeit besitzen muß.

Es wurde bisher wenig beachtet, daß sich die Behandlung mit Methanol dazu eignet, niedrigere Hydratstufen, die bisher nur auf dem Wege des thermischen Abbaues erhältlich waren, herzustellen. Letzterer Weg liefert außerdem keine kristallinischen Produkte, während solche aus Methanol (allerdings nur von mikroskopischen Ausmaßen) erhältlich sind.

B. Untersuchung des Löslichkeitsverhältnisses von Berylliumsulfat und Aluminiumsulfat in einwertigen Alkoholen.

Nach bekannten Vorschriften von *F. Krauß* und *H. Gerlach*[3] wurde sowohl $BeSO_4 \cdot 4$ aq als auch $BeSO_4$ dargestellt. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18$ aq wurde mehrere Stunden auf 400° erhitzt und so das wasserfreie Salz $Al_2(SO_4)_3$ gewonnen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der in vorliegender Arbeit entwickelten Methodik durchgeführt.

Das benützte Methanol enthielt rund 2%, der benützte Äthylalkohol 4% Wasser. Sie waren frisch rektifiziert worden.

Tabelle 2.

Trocknungstemperatur von $Al_2(SO_4)_3$ und $BeSO_4$: 400°; Wägungsformen: $Al_2(SO_4)_3$; $BeSO_4$.

		Raumtemperatur	Siedetemperatur
Löslichkeit der Hydrate (g Salz/1000 ml Lösung).			
In Methanol:	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18$ aq	0,94	458
	$BeSO_4 \cdot 4$ aq	2,15	220
In Äthanol:	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18$ aq	0,15	2,3
	$BeSO_4 \cdot 4$ aq	0,60	44
Löslichkeit der wasserfreien Sulfate (g Salz/1000 ml Lösung).			
In Methanol:	$Al_2(SO_4)_3$	0,26	1,0
	$BeSO_4$	0,47	1,6
In Äthanol:	$Al_2(SO_4)_3$	0,20	0,8
	$BeSO_4$	6,10	31,3

Sowohl bei den kalten, als auch bei den siedenden Lösungsmitteln zeigt sich übereinstimmend das überraschende Ergebnis, daß $BeSO_4$ sich in Äthanol viel besser als in Methanol löst; Wiederholungen der Versuche haben dies sichergestellt. Bei $Al_2(SO_4)_3$ ist ein derartiger Effekt nicht vorhanden. Ob er auf den höheren Wassergehalt des Äthylalkohols zurückgeht, ist sehr fraglich.

Das Verhältnis der Löslichkeiten der wasserfreien Sulfate von Beryllium und Aluminium in Äthanol ist sehr stark zugunsten des ersteren verschoben. Der Quotient aus den beiden Löslichkeiten liefert rund den Wert *40* bei siedender Lösung und *30* bei Raumtemperatur! Schließlich sei vermerkt, daß das Verhältnis der Hydrate in siedender äthylalkoholischer Lösung einen ähnlich großen Wert ausmacht, nämlich 20! Außerdem sind hier die absoluten Löslichkeiten schon ungleich höher.

Es konnte festgestellt werden, daß alkoholische Lösungen von $BeSO_4$ nicht ohne Zersetzung des Alkohols und Hinterlassung von schwarzem

Kohlenstoff zur Trockene eindampfbar sind. Wollte man dies verhindern, um einwandfreie Auswaagen an Gelöstem zu erhalten, so genügte ein Zusatz von 1 bis 2 ml Wasser vor dem Eindampfen; $BeSO_4$ blieb rein weiß zurück. Offenbar bewirkt erhitztes $BeSO_4$ katalytische Zersetzung von Alkohol unter Wasserabspaltung und Hinterlassung von Kohlenstoff und erinnert damit in seinem Verhalten an Al_2O_3 und andere Dehydratisierungskatalysatoren.

Tabelle 3. Löslichkeit von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,aq$ und $BeSO_4 \cdot 4\,aq$ im System Methanol—Wasser und Äthanol—Wasser bei 10° C (% = Volumprozente, g Salz/1000 ml Lösung).

In Methanol:				
Methanol	100%	90%	80%	50%
Wasser	0%	10%	20%	50%
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,aq$	0,94	?	2,34	?
$BeSO_4 \cdot 4\,aq$.....	2,15	7,04	9,78	17,0
In Äthanol:				
Äthanol.....	100%	90%	80%	50%
Wasser	0%	10%	20%	50%
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,aq$	0,15	?	0,48	?
$BeSO_4 \cdot 4\,aq$.....	0,60	2,46	4,44	15,9

Bestimmung der Löslichkeiten von $BeSO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-Gemischen in Äthanol bei der Siedetemperatur der Lösung.

Methodik.

Die fein verriebenen und innig gemischten Bestandteile ($BeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$) wurden der oben beschriebenen Löslichkeitsbestimmung unterworfen. Nach Abpipettieren eines gemessenen Volumens wurden Be und Al gesondert bestimmt.

Ergebnisse.

Verhältnis $BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3$ im zu lösenden bzw. zu extrahierenden Bodenkörper 1 : 0, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 9.

Gemäß den nachfolgenden Ansätzen konnte mit einer Sättigung der Lösung an $BeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ gerechnet werden.

Das Verhältnis $BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3$ sinkt beim Übergang vom Bodenkörperverhältnis 1 : 1 zu 1 : 9 auf nahezu ein Viertel seines ursprünglichen Wertes ab. Die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Salze verringert sich ebenfalls beträchtlich.

Die einfachste Deutung dieser Tatsache ist eine rein kinetische: Steigende Mengen von $Al_2(SO_4)_3$ hemmen (durch Abschirmung) das Inlösunggehen von $BeSO_4$ und verhindern dadurch das Einstellen des Gleichgewichtswertes. Dagegen spricht, daß $Al_2(SO_4)_3$ und $BeSO_4$ in

gesonderten Substanzproben zugegeben wurden. Möglicherweise liegt auch eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeitswerte im Sinne der *Debye-Hückel*schen Theorie vor.

Tabelle 4.

Vol. C_2H_5OH durchgehend 20 bis 30 ml; Menge $BeSO_4$ rund 0,8 g.

$BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3$	1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 9
Menge $Al_2(SO_4)_3$, rund g	—	0,8	1,6	3,2	7,2
Abpipett. Volumen in ml	—	15	5	15	10
Auswaage an Al_2O_3 in g	—	0,0053	0,0020	0,0083	0,0071
Auswaage an BeO in g	—	0,0894	0,0244	0,0547	0,0327
Löslichkeit von $Al_2(SO_4)_3$ in g/l	—	1,20	1,34	1,86	2,39
Löslichkeit von $BeSO_4$ in g/l	31,3	25,1	20,5	15,3	13,7
Summe $Al_2(SO_4)_3$ plus $BeSO_4$ in Lösung in g/l	31,3	26,3	21,8	17,2	16,1
Verhältnis $BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3$ in Lösung	—	21,0	15,3	8,2	5,7
Verhältnis $BeO : Al_2O_3$ in Lösung	—	16,9	12,2	6,6	4,6

Die Untersuchung des mit der alkoholischen Lösung von $BeSO_4$ im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpers ergab, daß zwei Kristallarten aus einer heißgesättigten Lösung, welche längere Zeit bei Raumtemperatur belassen war, entstanden: a) halbkugelförmige, an der Wand aufgewachsene, kompakte Kristalldrusen; b) ein Netz feinster, miteinander verwachsener Nädelchen. Sie wurden durch Schlämmen voneinander getrennt und analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, daß eine Kristallart der bekannten Zusammensetzung $BeSO_4 \cdot 4\,aq$ entsprach, die andere hingegen ein Gemisch von Alkoholaten darstellte, dessen annähernde Formel mit $BeSO_4 \cdot 3\,C_2H_5OH$ festgestellt wurde.

Diese Verbindung ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Die mikroskopische Untersuchung von $BeSO_4 \cdot 3\,C_2H_5OH$ zeigt Nädelchen, zum Teil zu ganzen Büscheln und Igeln geordnet. Bei Wegdunsten des Alkohols zersetzt sich die Verbindung lebhaft unter Einwirkung des sich anreichernden Wassers und gleicht darin $NiSO_4 \cdot 6\,aq$, $CuSO_4 \cdot 3\,aq$ und Na_2HPO_4.

Offenbar scheidet sich aus Wasser enthaltendem Alkohol solange $BeSO_4 \cdot 4\,aq$ ab, bis der Wassergehalt unter einen gewissen Minimalwert gesunken ist; erst dann beginnt das Ausfallen des Kristallalkoholats.

C. Aufarbeitung eines Berylls mittels Aufschlusses und durch Extraktion des gewonnenen $Al_2(SO_4)_3$—$BeSO_4$-Gemisches mit Alkohol.

Zur vorliegenden Untersuchung wurde reiner, weitgehend der Formel $3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ entsprechender Beryll benützt mit der Zusammensetzung:

$$14{,}0\%\ BeO,$$
$$19{,}0\%\ Al_2O_3,$$
$$67{,}0\%\ SiO_2.$$
$$\text{Verhältnis } BeO : Al_2O_3 = 0{,}74\ (1 : 1{,}36).$$

Das Aufschlußverfahren wurde der Literatur entnommen. Als einfachste und zuverlässigste Methode wurde der alkalische Aufschluß ausgewählt und die wasserfreien Sulfate der Extraktion unterworfen.

Die feingepulverten Gemenge wurden 14 Stunden mit kochendem Alkohol behandelt. 10 g Sulfatgemisch enthielten gemäß der Zusammensetzung von Beryll 75 Mol-% bzw. 48 Gew.-% (4,8 g) $BeSO_4$, Rest $Al_2(SO_4)_3$.

Um eine annähernd gesättigte Lösung zu erhalten, wurden zu 10 g Gemisch etwa 150 ml Alkohol (96%ig) hinzugefügt*. Das Filtrat blieb auch nach längerem Stehen ohne Ausscheidung eines Bodenkörpers. In einem gemessenen Volumen wurden Al_2O_3 und BeO in der früher beschriebenen Weise bestimmt. Die Analysen ergaben:

	g $Al_2(SO_4)_3$/1000 ml Lösung	g $BeSO_4$/1000 ml Lösung
	0,57	10,43
	0,63	10,51
Mittelwert	0,60	10,47

Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3 = 17{,}5 : 1$$
$$BeO : Al_2O_3 = 13{,}8 : 1$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Vorversuchen; berechnet man den BeO- und Al_2O_3-Gehalt von Beryll für Sulfate, so erhält man ein Bodenkörpermischungsverhältnis

$$BeSO_4 : Al_2(SO_4)_3 = 1 : 1{,}1.$$

Betrachtet man die Anreicherung, die gegenüber dem $BeO : Al_2O_3$-Verhältnis im Beryll eingetreten ist, so gelangt man zu dem noch günstigeren Wert von 1 : 23,6.

* Setzt man die Löslichkeit von $BeSO_4$ rund 30 g/l gleich, so wären genau 160 ml erforderlich, um eine gesättigte Lösung zu erzeugen; tatsächlich zeigt jedoch Tabelle 4, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von $Al_2(SO_4)_3$ in Lösung mit einer Herabsetzung der Löslichkeit zu rechnen ist.

Diese Anreicherung des BeO auf das 23,6fache wird beim Übergehen vom reinen Mineral zu technischem Erz, das bedeutend weniger BeO, aber eher noch mehr Al_2O_3 enthält, sicherlich noch bei weitem übertroffen. Allerdings ist hier mit einem Absinken des in Lösung enthaltenen Be-Salzes zu rechnen. Experimentelle Untersuchungen über diese Frage sollen der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Ebenso wird nach der vorliegenden Arbeit in weiterer Folge das Verhalten anorganischer Verbindungen in binären Lösungsmitteln organischer und anorganischer Natur auf Grund der bereits vorliegenden Ergebnisse eingehend behandelt werden.

Zusammenfassung.

Es wird das Verhalten typischer Metallsalze in Methanol als Lösungsmittel im Gegensatz zu Wasser untersucht, um daraus Arbeitsmöglichkeiten für mikroanalytische Untersuchungsmethoden, insbesondere im Hinblick auf die Spurenanalyse, zu gewinnen.

Die praktische Anwendung der Ergebnisse wird an einem Beispiel der Mineralanalyse (Beryll) dargestellt, wobei aufgezeigt wird, daß durch alkoholische Extraktion eine ganz wesentliche Anreicherung des Berylliums stattfindet. Dieses Verfahren bietet sowohl analytisch-chemisch, als auch technologisch Vorteile.

Summary.

A study was made of the behavior of typical metal salts in methanol as solvent in contrast to water in order to gain working possibilities for microanalytical investigational methods, especially as to trace analysis.

The practical application of the findings is given by an example of mineral analysis (beryl) where it is shown that a very substantial accumulation of the beryllium is obtained through alcoholic extraction. This procedure offers analytical-chemical as well as technological advantages.

Résumé.

On étudie le comportement de sels métalliques typiques dans le méthanol comme dissolvant, par opposition avec l'eau et l'on en déduit les possibilités de travail pour les méthodes de recherches microanalytiques, particulièrement en vue de l'analyse des traces.

L'emploi pratique des résultats est déterminé par un exemple d'analyse de minéral (béryl) dans lequel on démontre que par extraction alcoolique, il se produit un enrichissement tout à fait substantiel en béryllium. Ce procédé présente des avantages, aussi bien en chimie analytique, qu'en technologie.

Literatur.

[1] *A. A. Noyes*, Z. physik. Chem. **9**, 606 (1892).
[2] *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **69**, 530 (1909).
[3] *F. Krauß* und *H. Gerlach*, Z. anorg. Chem. **140**, 70 (1925).

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro, Brasil.

Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure in alkalischer Lösung.

Von

F. Feigl und **M. Steinhauser.**

(Eingelangt am 16. September 1950.)

In der Tüpfelanalyse sind zum spezifischen Nachweis von Hydroxylamin und Hydrazin deren leicht realisierbare Kondensationsreaktionen mit Salicylaldehyd und Diacetylmonoxim herangezogen worden. Von diesen Kondensationsreaktionen ist die unmittelbare Bildung des wasserunlöslichen Salicylaldazins für Hydrazin charakteristisch[1], während die Umsetzungen von Hydroxylamin mit Salicylaldehyd und mit Diacetylmonoxim zunächst zu Salicylaldoxim bzw. zu Diacetyldioxim führen, die durch ihre unlöslichen innerkomplexen Kupfer- bzw. Nickelsalze identifiziert werden können[2].

Der Eintritt von Hydroxylamin und Hydrazin in Redoxreaktionen ist in der Tüpfelanalyse bisher lediglich für den Nachweis von Hydroxylamin verwertet worden. Dieses wird durch Jod in essigsaurer Lösung schnell und vollständig zu salpetriger Säure oxydiert[3], die durch die *Griess*sche Reaktion (Diazotierung von Sulfanilsäure und Kupplung mit α-Naphthylamin) nachweisbar ist[4]. Ferner läßt sich Hydroxylamin durch Eisen(II)-sulfat und Alkalihydroxyd zu Ammoniak reduzieren, das durch zahlreiche Tüpfelreaktionen erkennbar ist[5]. Die auf Redoxreaktionen des Hydroxylamins beruhenden Nachweise sind sehr empfindlich und werden durch Hydrazin nicht beeinträchtigt, haben jedoch den Nachteil, in Gegenwart von Nitriten bzw. von Aziden und Ammoniumsalzen nicht anwendbar zu sein.

Für den Nachweis der stark reduzierenden Ascorbinsäure sind Tüpfelreaktionen empfohlen worden, die darauf beruhen, daß bei Aufbringung von Tropfen einer Lösung von Ascorbinsäure auf mit hydratischem Mangan(IV)-oxyd oder mit Phosphormolybdänsäure imprägniertes Filterpapier weiße bzw. blaue Flecke entstehen[6]. Diese Nachweise sind empfind-

lich, aber nicht selektiv, weil saure Lösungen nahezu aller reduzierenden Verbindungen in gleicher Weise reagieren. Ein Nachweis von Ascorbinsäure in alkalischer Lösung scheint bisher nicht versucht worden zu sein, vermutlich deshalb, weil die autoxydable Ascorbinsäure in alkalischer Lösung nicht beständig ist.

Die Tatsache, daß blaue ammoniakalische Kupfersalzlösungen, demnach $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$-Ionen, durch Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure leicht reduzierbar sind, was durch Farbaufhellung oder vollständige Entfärbung kenntlich ist, ließ voraussehen, daß die Bildung von in Ammoniak unlöslichen Kupfer(I)-salzen die Möglichkeit zu neuen Nachweisen von Hydroxylamin usw. bieten müsse. Aus der Literatur ist bekannt, daß, im Gegensatz zu den entsprechenden Kupfer(II)-salzen, sowohl Kupfer(I)-ferrocyanid als auch Kupfer(I)-ferricyanid in Ammoniak unlöslich sind. Dementsprechend werden diese Kupfer(I)-salze abgeschieden, wenn man ammoniakalische Kupferlösungen zunächst mit Hydroxylamin, Hydrazin oder mit Ascorbinsäure und anschließend daran mit Kaliumferro- oder -ferricyanid versetzt, oder wenn man ammoniakalische Kupferlösungen verwendet, die gelbes oder rotes Blutlaugensalz enthalten. In gleicher Weise wie Hydroxylamin und Hydrazin reagieren natürlich auch Lösungen von Salzen dieser Basen nach Alkalisierung. Analog wie Ferro- und Ferricyanid verhält sich Nitroprussidnatrium, das mit Kupfer(I) in ammoniakalischer Lösung einen braunen Niederschlag bildet, während das entsprechende Kupfer(II)-salz in Ammoniak löslich ist. Fällungsmittel für Kupfer(I) aus ammoniakalischer Lösung sind schließlich auch die von *Hofmann*[7] beschriebenen Prussosalze $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ und $Na_3[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]$. Bei der Verwertung von Kupfer(I)-fällungen aus ammoniakalischer Lösung zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure kommt es sowohl auf die betreffende Fällungsempfindlichkeit als auch darauf an, daß ammoniakalische Kupfer(II)-salzlösungen, die das Fällungsreagens enthalten, stabil sein müssen. Diesbezüglich hat sich von den von uns geprüften komplexen Eisencyanverbindungen das Kaliumferricyanid als am geeignetsten erwiesen.

Die Empfindlichkeit der Nachweise von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure durch deren Redoxreaktion mit $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$-Ionen und Abscheidung von $Cu_3[Fe(CN)_6]$ ist nicht sehr groß, weil dieses Salz nicht nur merklich wasserlöslich ist, sondern in ammoniakalischer Suspension deutlich zu dem in Ammoniak löslichen $Cu_2[Fe(CN)_6]$ autoxydabel ist. Daher durfte erwartet werden, daß ein Abfangen von Kupfer(I) durch Abscheidung von möglichst unlöslichen und wenig autoxydablen Verbindungen zu empfindlicheren Nachweisen von Hydroxylamin usw. führen müsse. Naheliegend war die Prüfung des Verhaltens von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, das nicht nur durch die Bildung eines

rotvioletten unlöslichen Silbersalzes ein sehr empfindliches Silberreagens ist[8], sondern nach *Funakoshi*[9] auch mit sehr verdünnten sauren Kupfer(I)salzlösungen einen rotvioletten Niederschlag bildet. Das organische Reagens ist in Ammoniak hinreichend löslich, doch gibt diese Lösung mit einer ammoniakalischen Kupferlösung sofort einen rotvioletten Niederschlag. Auch tartrathaltige ätzalkalische oder ammoniakalische Kupfersulfatlösungen bleiben auf Zusatz von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin nicht unverändert, sondern es beginnt schon nach kurzer Zeit aus der gelbgrünen Lösung die Abscheidung eines roten Niederschlages. Eine Erhöhung des Tartratgehaltes (Citrate verhalten sich analog) stabilisiert derartige Mischungen, doch kann diese Stabilisierung bei großen Tartrat- (Citrat-) Mengen so weit gehen, daß kleine Mengen Hydroxylamin usw. keine Reduktion des Kupfers bewirken. Ferner zeigte sich, daß nach Aufbringen einer nicht zu stark maskierten Lösung auf Filterpapier sehr schnell ein orangegelber bis roter Fleck entsteht; offenbar erfolgt durch die Wirksamkeit der Papierzellulose Reduktion zu Kupfer(I). Dies beeinträchtigt natürlich die Erkennung kleiner Mengen Hydroxylamin usw. bei der Durchführung von Tüpfelreaktionen auf Filterpapier. Die vorstehenden Beobachtungen verweisen darauf, daß sowohl zu starke Maskierung, als auch zu starke Alkalisierung zu vermeiden ist, wenn die Bildung von Kupfer(I)-dimethylaminobenzylidenrhodanin aus komplexen Kupfer(II)-salzlösungen zum Nachweis von Hydroxylamin usw. in Form von Tüpfelreaktionen auf Filterpapier angestrebt wird. Nach Überprüfung verschiedener organischer und anorganischer Maskierungsmittel unter Einhaltung bestimmter p_H-Werte fanden wir schließlich in der Lösung von Alkali-Kupfer(II)-pyrophosphat, der etwas acetonige Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin zugesetzt wurde, ein geeignetes Reagens. Diese Mischung ist stabil* und besitzt ein p_H von 11 bis 12, bei dem keine störende Kupferreduktion durch die Zellulose des Papiers erfolgt.

Lösungen von Natrium-Kupfer(II)-pyrophosphat bleiben auf Zusatz von Alkalijodid unverändert, da die Redoxreaktion $Cu^{+2} + 2\,J' \rightarrow$ $\rightarrow CuJ + J^{\cdot}$ bekanntlich nur in saurer Lösung eintritt. Wird jedoch Hydroxylamin, Hydrazin oder Ascorbinsäure zugesetzt, so erfolgt Re-

* Wenn eine neutrale Kupfersalzlösung mit $Na_4P_2O_7$ versetzt wird, so entsteht nach vorübergehender Niederschlagsbildung bereits bei einem Verhältnis 1 Cu : 1 $Na_4P_2O_7$ eine klare Lösung, in der auf Zusatz von OH', CO_3'' oder $Fe(CN)_6'''$ keine Fällung erfolgt. Das zur Maskierung ausreichende Molverhältnis entspricht der Bildung von $Na_2CuP_2O_7$, demnach einer löslichen Hauptvalenzverbindung mit anionisch gebundenem Kupfer (vgl. *A. Rosenheim* und *T. Triantaphyllides*[10]). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß Maskierung nicht, wie vielfach üblich, mit Komplexsalzbildung identifiziert werden soll (vgl. *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, New York, 1949, Kap. V).

duktion zu Kupfer(I), das als Kupfer(I)-jodid gefällt wird. Verwendet man $Na_2CuP_2O_7$-Lösungen, die Alkalirhodanid enthalten, so kommt es nach Zusatz von Hydroxylamin, Hydrazin oder Ascorbinsäure zur Abscheidung von weißem Kupfer(I)-rhodanid. Daher können auch Lösungen von $Na_2CuP_2O_7$, die Alkalijodid bzw. Alkalirhodanid enthalten, zum Nachweis der vorstehend genannten Verbindungen verwendet werden*.

Die im nachfolgenden beschriebenen Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure, die auf der Kupplung von Redoxreaktionen mit Kupfer(II) und Fällung von Kupfer(I)-salzen beruhen, sind weitgehend selektiv, weil sie das Reduktionsvermögen der genannten Verbindungen in alkalischer Lösung verwerten. Nitrite, Arsenite, Sulfite, Thiosulfate, Phosphite, Hypophosphite sowie Formaldehyd sind unwirksam. Phenylhydrazin verhält sich wie Hydrazin.

Eine andere Möglichkeit zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure in ammoniakalischer Lösung bietet das Verhalten zu hydratischem Blei(IV)- und Thallium(III)-oxyd. Diese schwarzen bzw. braunen Verbindungen werden durch überschüssiges Hydroxylamin usw. fast augenblicklich zu farblosem, luftbeständigem Bleihydroxyd bzw. Thallohydroxyd reduziert. Verwendet man Filterpapier, das mit Bleidioxyd bzw. Thallioxyd imprägniert ist (solche Reagenspapiere besitzen je nach dem Gehalt an höherem Metalloxyd eine braune bis hellgelbe Farbe), so erfolgt beim Aufbringen eines Tropfens einer ammoniakalischen Lösung von Hydroxylamin usw. an der Tüpfelstelle eine Farbaufhellung bzw. es entsteht ein weißer Fleck. Die Bildung eines weißen Fleckes kann auf einem schwach imprägnierten Papier deutlich erkannt werden, wenn man dieses in eine wäßrige Lösung von Benzidinchlorhydrat einlegt. Es reagiert dann unverändertes Bleidioxyd bzw. Thallioxyd mit Benzidin unter Bildung eines blauen Oxydationsproduktes des Benzidins. Das Verfahren der Entwicklung von Benzidinblau ist zum Nachweis von Ascorbinsäure (in schwach saurer Lösung) empfohlen worden[6]. Wider Erwarten besitzt der Nachweis von Hydroxylamin usw. auf Bleidioxyd- bzw. Thallioxydpapier keine so große Empfindlichkeit wie der Ascorbinsäurenachweis auf Mangandioxydpapier. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß es nicht gelingt, kleine Mengen Bleidioxyd bzw. Thallioxyd im Filterpapier so homogen zu verteilen wie kleine Mengen Mangandioxyd.

Erwähnt sei, daß auch die schwarzen Hydrate von Co(III)-, Ni(III)- und Mn(IV)-oxyd durch ammoniakalische Lösungen von Hydroxylamin usw. unter Farbänderung reduziert werden. Bei $MnO_2 \cdot aq$ ist

* Untersuchungen über eine indirekte gravimetrische Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin durch Fällung von CuJ bzw. CuCNS aus Lösungen von $Na_2CuP_2O_7$ sind im Gange.

der Effekt deshalb nicht gut zu erkennen, weil gebildetes, weißes Manganhydroxyd durch den Luftsauerstoff wieder in $MnO_2 \cdot aq$ übergeführt wird. Die Zersetzung von Hydroxylamin usw. durch höhere Metalloxyde kann vielleicht noch eine andersartige analytische Verwertung finden. Nach unseren Versuchen werden durch Schütteln von ammoniakalischen Lösungen von Hydroxylamin usw. mit festem $PbO_2 \cdot aq$ oder $MnO_2 \cdot aq$ und Filtration Lösungen erhalten, die völlig frei von Hydroxylamin usw. sind. Diese Art Oxydation durch topochemische Reaktionen an höheren Oxyden hat den Vorteil, daß keinerlei Fremdionen oder überschüssiges Oxydans in die Versuchslösung gelangen, was bei Redoxreaktionen in homogenen Systemen unvermeidlich ist.

I. Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure durch Fällung von Kupfer(I)-ferricyanid.

Reagens: Zu einer 0,5 n-Kupfersulfatlösung wird ein kleiner Überschuß von frisch bereiteter Kaliumferricyanidlösung zugesetzt und der gebildete hellbraune Niederschlag in Ammoniak gelöst. Die so erhaltene (smaragdgrüne) Flüssigkeit ist einige Tage haltbar.

Ausführung: Auf einem Uhrglas wird ein Tropfen der ammoniakalischen Probelösung mit einem Tropfen der Reagenslösung vermischt. Je nach der Menge an Hydroxylamin usw. entsteht ein weißer Niederschlag bzw. eine Trübung.

	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Hydroxylamin ...	0,2 γ	1 : 250000
Hydrazin	0,3 γ	1 : 150000
Ascorbinsäure	0,5 γ	1 : 100000

II. Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure durch Fällung von Kupfer(I)-para-Dimethylaminobenzylidenrhodanin.

Reagens: Zu einer 0,5 n-Kupfersulfatlösung wird tropfenweise etwas mehr als das gleiche Volumen einer 1 n-Natriumpyrophosphatlösung zugesetzt, wodurch eine klare blaue Lösung entsteht. Zu dieser werden einige Tropfen von einer gesättigten Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in Aceton zugesetzt. Die Reagenslösung ist etwa $^1/_2$ Tag haltbar.

Ausführung: Ein Tropfen der Reagenslösung wird auf Filterpapier gebracht und mit einem Tropfen der ammoniakalischen Probelösung angetüpfelt. Je nach der Menge an Hydroxylamin usw. entsteht ein roter bzw. orangeroter Tüpfelfleck.

	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Hydroxylamin ...	0,02 γ	1 : 2500000
Hydrazin	0,1 γ	1 : 500000
Ascorbinsäure	0,5 γ	1 : 100000

III. Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure durch Fällung von Kupfer(I)-rhodanid.

Reagens: Eine nach II bereitete Natriumkupferpyrophosphatlösung, der einige Kristalle Kaliumrhodanid zugesetzt werden.

Ausführung: Auf einer schwarzen Tüpfelplatte oder einem Uhrglas wird ein Tropfen der ammoniakalischen Probelösung mit einem Tropfen der Reagenslösung vereinigt. Je nach der Menge an Hydroxylamin usw. entsteht ein weißer Niederschlag oder eine Trübung.

	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Hydroxylamin ...	1,0 γ	1 : 50000
Hydrazin	2,0 γ	1 : 25000
Ascorbinsäure	2,0 γ	1 : 25000

IV. Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure durch Reduktion von Bleidioxyd (Thallioxyd).

Reagenspapiere. 1. Bleidioxydpapier: In einer Natriumplumbitlösung (bereitet durch Zusatz von Natronlauge zu einer 0,005%igen Bleinitratlösung) werden Filterpapierstreifen 1 bis 2 Minuten eingelegt. Nach Abtropfen der Flüssigkeit werden die Filterpapierstreifen in starkes Bromwasser gelegt und einige Minuten erwärmt. Die dem Bromwasser entnommenen Streifen werden kurz mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak behandelt (Zersetzung von gebildetem Hypobromit) und nach neuerlichem Waschen mit Wasser an der Luft getrocknet.

2. Thallioxydpapier: Eine 0,03%ige Thallonitratlösung wird mit Lauge versetzt und darin Filterpapierstreifen einige Minuten eingelegt. Nach Abtropfen der Flüssigkeit werden die Filterpapierstreifen über ein kleines Becherglas, das Bromwasser enthält, gelegt und dann durch Erwärmen mit Bromdämpfen behandelt. Diese durch Einwirkung von Brom erhaltenen Thallioxydpapiere werden in gleicher Weise gewaschen und getrocknet wie die Bleidioxydpapiere.

Die nach obiger Vorschrift bereiteten Reagenspapiere besitzen eine schwachgelbe Farbe.

Ausführung: Ein Tropfen der ammoniakalischen Probelösung wird auf trockenes Bleidioxyd- bzw. Thallioxydpapier gebracht und zur Vertreibung überschüssigen Ammoniaks kurze Zeit in einem Trockenschrank erwärmt. Hierauf wird das Papier in eine Benzidinchlorhydratlösung getaucht, die durch Verdünnen einer gesättigten Benzidinchlorhydratlösung mit dem gleichen Volumen Wasser bereitet wurde. Das Vorliegen von Hydroxylamin usw. wird daran erkannt, daß auf dem durch Benzidinchlorhydrat blaugefärbten Papier ein weißer Tüpfelfleck entsteht.

	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Hydroxylamin ...	2,5 γ	1 : 20000
Hydrazin	5 γ	1 : 10000
Ascorbinsäure	10 γ	1 : 5000

Zusammenfassung.

Ammoniakalische Lösungen von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure bewirken aus ammoniakalischen Lösungen von Kupfer(II)-ferrocyanid und -ferricyanid die Abscheidung von Kupfer(I)-ferrocyanid bzw. -ferricyanid. Aus Lösungen von Natrium-Kupferpyrophosphat, die p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin oder Alkalirhodanid enthalten, wird Kupfer(I)-p-dimethylaminobenzylidenrhodanin bzw. Kupfer(I)-rhodanid abgeschieden. Höhere Oxyde von Pb, Tl, Co und Ni werden zu den betreffenden Hydroxyden reduziert. Es werden selektive Tüpfelnachweise für Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure beschrieben, die auf diesen Effekten beruhen.

Summary.

Ammoniacal solutions of Hydroxylamine, Hydrazine and Ascorbic acid cause the precipitation of Copper(I)-ferrocyanide and ferricyanide in ammoniacal solutions of Copper(II)-ferrocyanide or ferricyanide. In solutions of Sodium-Copperpyrophosphate, containing p-Dimethylaminobenzylidenrhodanine or Alcalirhodanide Copper(I)-p-Dimethylaminobenzylidenrhodanine or respectively Copper(I)-rhodanide are precipitated. The higher oxides of Pb, Tl, Co and Ni are reduced to the respective Hydroxides. Based on these fact selective spot tests of Hydroxylamine, Hydrazine and Ascorbic acid are described.

Résumé.

Les solutions ammoniacales d'hydroxylamine, d'hydrazine et d'acide ascorbique provoquent dans les solutions ammoniacales de ferro ou de ferricyanure cuivrique, la précipitation de ferro- ou de ferricyanure cuivreux. A partir de solutions de cupripyrophosphate de sodium qui contiennent de la p-diméthylaminobenzylidènerhodanine ou un thiocyanate alcalin, se séparent la cuivre-I p-diméthylaminobenzylidènerhodanine ou le thiocyanate de cuivre-I. Les oxydes supérieurs de Pb, Tl, Co et Ni sont réduits en les hydroxydes correspondants. Les auteurs décrivent des essais à la touche sélectifs qui découlent de ces effets, pour l'hydroxylamine, l'hydrazine et l'acide ascorbique.

Literatur.

[1] *F. Feigl*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 474 (1938).
[2] *W. N. Hirschel* und *J. A. Verhoeff*, Chem. Weekbl. **20**, 319 (1920).
[3] *F. Raschig*, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Leipzig, 1924, S. 183.
[4] *F. Feigl* und *V. Demant*, Microchimica Acta **1**, 132, (1937).
[5] *F. Feigl* und *R. Uzel*, Mikrochem. **19**, 136 (1936).
[6] *F. Feigl* und *H. T. Cardoso*, Rev. brasil. Biol. **2**, 117 (1942). — Vgl. auch *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3rd Ed., Elsevier Publishing Company, Inc., New York-Amsterdam, 1947.
[7] *K. A. Hofmann*, Ann. Chem. **312**, 21 (1900).
[8] *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **74**, 380 (1928).
[9] *O. Funakoshi*, Chem. Abstr. **23**, 4644 (1929).
[10] *A. Rosenheim* und *J. Triantaphyllides*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 582 (1915).

Laboratoire de Vitry (Seine, France) du Centre national de la Recherche scientifique.

Dosage des traces de magnésium dans l'aluminium par le Para-nitrobenzène-azo-α-naphtol (Magneson II)*.

Par

F. Farhan.

Avec 2 figures.

(Reçu le 17 août 1950.)

Dans toutes les qualités de l'aluminium de haute pureté, on décèle par spectrographie directe, des traces de magnésium visibles dans les spectres par les raies caractéristiques Mg 2852,1 et 2795,5 Å.

La détermination exacte de cette impureté est importante pour l'étude de l'aluminium et la définition de son titre.

L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, formé en présence de soude, possède la propriété d'absorber certaines matières colorantes organiques. La couleur de la solution alcaline du colorant est différente de celle de la suspension ou du précipité obtenu par addition d'un sel de magnésium, ce qui permet d'identifier les faibles quantités de ce métal. Presque toutes les réactions colorées du magnésium sont basées sur ce phénomène (formation de laques). On a utilisé jusqu'ici, pour la détection du magnésium, plusieurs colorants comme le jaune titane, la quinalizarine, divers azoïques de la p-nitraniline, etc.[1–4].

Le paranitrobenzène-azo-α-naphtol ou magnéson II fut proposé par *Weisselberg*[5], en 1930, pour l'essai à la goutte du magnésium. Nous avons appliqué ce réactif au dosage spectrophotométrique du magnésium, l'appareil utilisé étant le photocolorimètre *Bonét-Maury*, qui permet des mesures d'absorption en lumière sensiblement monochromatique (largeur spectrale = 15 mμ).

Les courbes I et II de la figure 1 représentent respectivement l'absorption de la solution alcaline du réactif et celle de la même solution,

* Résumé d'une Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 22 juin 1950.

additionnée d'un sel de magnésium. On voit bien que vers 650 mμ, il existe une différence nette entre les deux courbes. La mesure des extinctions pour cette longueur d'onde donne une bonne sensibilité pour le dosage du magnésium qui nous occupe.

Quand on ajoute la solution alcaline, violette de ce réactif, à une solution diluée de sel de magnésium, il se forme d'abord une suspension colloïdale bleue, mais, celle-ci diminue peu à peu d'intensité et après un laps de temps plus ou moins long (qui dépend de la concentration en métal), le magnésium se dépose à l'état de précipité bleu. Il est donc nécessaire de mesurer les colorations aussi rapidement que possible.

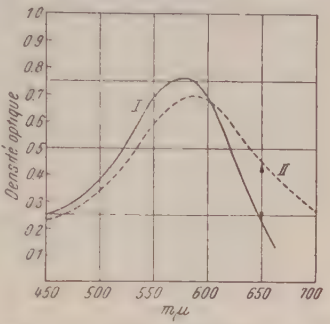


Fig. 1. I...Courbe d'absorption du p-nitrobenzène-azo-α-naphtol, en milieu alcalin.
II...Courbe d'absorption de la même solution additionnée d'un sel de magnésium.

Solution-type de magnésium. On dissout 100 mg de magnésium métallique dans quelques ml d'acide chlorhydrique et étend à un litre. Au moment de l'emploi, on dilue 10 fois pour obtenir une solution contenant 10 γ par ml.

Mode opératoire. A la solution faiblement acide contenant de 0 à 100 γ de magnésium, exempte d'autres métaux, sauf les alcalins, on ajoute 5 ml de solution de magnéson II à 0,005%, dilue à environ 40 ml, introduit 5ml de soude normale, étend à 50 ml, agite et mesure la densité optique, dans une cuve de 3 cm, pour la longueur d'onde 650 mμ et 3 minutes après l'addition de soude.

Pour tracer une courbe de dosage, on prépare des solutions contenant 0, 20, 40, ... 100 de magnésium dans 50 ml, à partir de la solution-type, colore la solution et mesure l'absorption de la même façon que précédemment. La figure 2 représente une courbe de dosage; on peut opérer avec des teneurs allant de 0,01 à 0,5 γ de magnésium par ml.

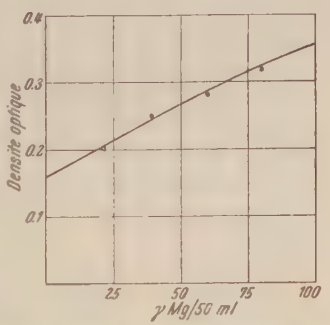


Fig. 2. Courbe de dosage du magnésium.

La coloration correspondant à une teneur constante en magnésium est reproductible avec une bonne précision. On peut employer un colloïde protecteur tel que l'amidon pour empêcher le complexe de magnésium de floculer mais on diminue ainsi la sensibilité.

Pour le dosage du magnésium, tous les autres éléments, à l'exception des alcalins et des alcalino-terreux doivent être éliminés car ils donnent des réactions identiques ou diminuent la sensibilité. Toutefois, on peut

complexer, comme d'usage, le nickel, le cobalt, le cuivre, l'argent, le cadmium et le zinc par le cyanure de potassium. Les sels d'ammonium diminuent aussi la sensibilité*.

Dosage spectrophotométrique du magnésium.

Réactifs. Solution de p-nitrobenzène-azo-α-naphtol à 0,005%. Dissoudre 20 mg de colorant (Merck) dans un litre de soude demi-normale; cette solution est stable pendant plusieurs semaines. Solution normale de soude caustique.

Séparation des traces de magnésium dans l'aluminium. Pour l'analyse des alliages aluminium-magnésium, on a préconisé des méthodes de séparation basées sur la précipitation du magnésium à l'état d'hydroxyde, en présence de cyanure de potassium ou de tartrates[6] ou à l'état d'oxinate, suivie de l'extraction des oxinates étrangers[7]. Ces méthodes ne sont pas applicables à l'isolement des traces infimes (de 1 à 3 γ dans 1 g d'aluminium) de magnésium qui existent dans l'aluminium raffiné car la précipitation des quantités faibles n'est jamais quantitative. L'idéal serait d'extraire le sel de magnésium à l'aide d'un solvant organique (alcool amylique par exemple).

Le procédé de séparation que nous utilisons est le suivant: l'aluminium est attaqué par l'acide chlorhydrique; dans la solution refroidie à — 15°, on dirige un courant de gaz chlorhydrique qui précipite quantitativement l'aluminium à l'état de chlorure $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, tandis que les impuretés restent en solution[8, 9]. Cette méthode connue d'isolement des impuretés de l'aluminium est souvent utilisée et permet une séparation quantitative des métaux étrangers (sauf du béryllium). Le filtrat est évaporé, additionné d'ammoniaque et de sulfure d'ammonium, ce qui précipite tous les métaux sauf le magnésium et le calcium. On filtre, évapore, chauffe pour volatiliser les sels d'ammonium. On reprend par l'acide chlorhydrique, filtre la silice précipitée et dose le magnésium dans le filtrat.

Protocole du dosage. Dans un bécher en pyrex de 400 ml recouvert d'un verre de montre, on dissout 10,0 g de fraisures d'aluminium raffiné dans 200 ml d'acide chlorhydrique 6 N (préparé par distillation à partir de l'acide pur, commercial) en chauffant légèrement. La dissolution étant terminée, on refroidit à — 15° et dirige un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation. On filtre à travers une plaquette de verre fritté N° 2 et essore sous vide. Le filtrat est additionné de son volume

* Le calcium peut être présent dans la solution jusqu'à la teneur de 1000 γ/50 ml; des quantités plus importantes diminuent l'intensité de la teinte due au magnésium et doivent être éliminées par action de l'oxalate d'ammonium ou de l'acide picrolonique.

d'eau bidistillée et évaporé dans un appareil distillatoire jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite quantité de solution chlorhydrique. Ce résidu est dilué avec de l'eau bidistillée, porté à l'ébullition et additionné d'ammoniaque. Ensuite, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; le précipité devient noirâtre (présence de cuivre et de fer). Le précipité ainsi obtenu est lavé, desséché à l'étuve et examiné par spectrographie sur charbon. Il contient une minime trace de magnésium entraînée par les hydroxydes malgré la présence du chlorure d'ammonium, mais, la quantité décelée est négligeable par rapport au magnésium à doser dans le filtrat. On évapore le filtrat dans un tube à essai en pyrex et chauffe à la flamme jusqu'à disparition du sublimé de chlorure d'ammonium sur les parois. Le résidu qui est blanc (absence de fer et de cuivre) est repris par quelques ml d'acide chlorhydrique 6 N, filtré et dilué à 50 ml. On prélève une aliquote correspondant à 10—100 γ de magnésium et dose ce métal de la même façon que précédemment.

L'exactitude de cette méthode est montrée par les résultats suivants, obtenus au cours de l'analyse d'un aluminium raffiné:

1er dosage. Nous avons trouvé 15 γ de magnésium dans 10 g d'aluminium, ce qui correspond à 0,00015%.

2ème dosage. Nous avons trouvé 15 γ dans 10 g du même métal.

3ème dosage. La solution de 10 g de l'aluminium précédent a été additionnée de 25 γ de magnésium, soit 2,5 ml de solution-type. Nous avons trouvé en tout 37 γ de magnésium.

Résumé.

L'auteur donne un procédé d'extraction des traces de magnésium dans l'aluminium extra-pur, puis, il dose ces traces par voie spectrophotométrique, en se servant de la coloration bleue donnée avec le magnéson II; il mesure ainsi 1,5 p. p. m. de magnésium avec une erreur probable de l'ordre de 5%.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Extraktion und nachfolgenden spektrophotometrischen Bestimmung von Magnesiumspuren in hochgradig gereinigtem Aluminium beschrieben. Die mit Magneson II (p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol) entwickelte Blaufärbung gelangt hierfür zur Anwendung. Es konnten so noch 0,00015% Magnesium mit einem ungefähren relativen Fehler von 5% bestimmt werden.

Summary.

The author gives a procedure for the extraction of traces of magnesium in extra pure aluminum. He then determined these traces by a spectrophotometric method in which he used the blue coloration given with magneson II. He thus measured 1,5 p. p. m. of magnesium with a probable error of the order of 5% (Magneson II = para-nitrobenzene-azo-α-naphthol).

Bibliographie.

[1] *C. Duval*, Tableau des réactifs pour l'analyse minérale (3ème Rapport), Paris, Istra, 1948.

[2] *T. Dupuis* et *C. Duval*, Bull. soc. chim. France **1949**, 567.

[3] *E. B. Sandell*, Colorimetric determination of traces of metals, New York, Interscience Publishers, 1944.

[4] *Hopkin* et *Williams Ltd.*, Réactifs organiques en analyse minérale, Dunod, Paris 1947, p. 115.

[5] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot-Tests, Elsevier Publishing Co., New York, 1947.

[6] *C. Duval*, loc. cit.

[7] *C. P. Sideris*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 232 (1940).

[8] *H. Gingsberg*, Leichtmetallanalyse, Berlin, 1941, p. 7.

[9] *W. Fischer* et *W. Seidel*, Z. anorg. Chem. **247**, 333 (1941).

Laboratoire de Vitry (Seine, France) du Centre national de la Recherche scientifique.

Dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium*.

Par

F. Farhan.

Avec 2 figures.

(Reçu le 17 août 1950.)

La spectrographie directe des électrodes métalliques est une méthode analytique relative, car elle est basée sur l'utilisation des étalons dosés par des méthodes de voie humide.

Dans certains cas de dosage de traces, la précision de la méthode spectrographique est largement supérieure à celle des méthodes chimiques comme la volumétrie et la colorimétrie. On peut corriger les erreurs des résultats des analyses chimiques par la spectrographie, les courbes (D, $\log c$) devant être rectilignes; mais ceci n'est pas suffisant. Il est donc désirable, pour les faibles concentrations, de préparer des étalons synthétiques d'une composition sûre.

Pour le dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium ordinaire (de l'ordre de 0,01%), nous avons utilisé des étalons préparés à partir de l'aluminium et du gallium purs, par fusion en présence de l'air.

L'impureté gallium qui provient de la bauxite est présente dans l'aluminium brut, de première fusion et les raies 4172, 4033, 2943,6, 2874,2 Å sont visibles dans les spectres. Dans les aluminiums purs (affinage électrolytique), on ne détecte le gallium qu'après un enrichissement très poussé.

Sensibilité de la détection spectrographique. Sur l'électrode de charbon, on peut déceler à l'arc direct, d'après nos essais, jusqu'à 0,03 γ de gallium à l'état de solution diluée et acide de trichlorure $GaCl_3$ en utilisant la raie 2943,6. La raie 4172 permet de déceler jusqu'à 0,005 γ de gallium.

* Résumé d'une Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 22 juin 1950.

Par la spectrographie des électrodes d'aluminium à l'arc intermittent, on trouve respectivement les sensibilités de 0,001% et 0,0002% pour les raies 2943,6 et 4172.

Dans le cas de l'étincel le condensée, la raie 4172 accuse une limite de perceptibilité de 0,01% seulement.

Préparation des alliages étalons. L'affinité du gallium pour l'oxygène n'est pas très différente de celle de l'aluminium, et la croûte d'oxyde formée au cours de la fusion en présence de l'air, n'altère pas sensiblement la composition chimique. Le gallium donne une solution solide avec l'aluminium jusqu'à la concentration de 13%, d'après *Jenckel*[1]. Aucune perte de gallium par volatilisation (point d'ébullition: vers 1700°) au cours de la fusion n'est à craindre.

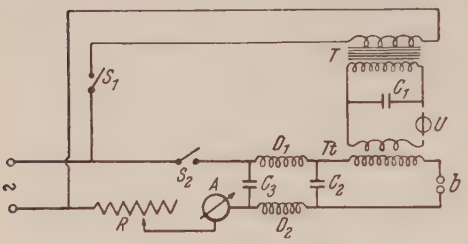


Fig. 1. Le montage à arc intermittant.

D'après ces considérations, il nous a paru possible de préparer des alliages aluminium-gallium, bien homogènes et d'une composition certaine pour les teneurs en gallium inférieures à 0,3%, sans aucun recuit.

Un alliage-mère à 0,26% de gallium fut préparé à partir de ce métal pur (fabrication anglaise) et de l'aluminium raffiné qui est exempt de gallium, dans un creuset d'alumine, vers 700—750°. Par dilutions successives avec l'aluminium raffiné, nous avons obtenu les alliages à 0,04%, 0,02%, 0,01% et 0,005% en gallium. La coulée s'effectue dans le moule spectrographique qui donne des électrodes de 5 mm de diamètre.

Arc intermittent. Comme mode d'excitation des électrodes, nous avons utilisé l'arc intermittent à 100 interruptions par seconde. Cette source nous a permis le dosage des impuretés dans l'aluminium avec une bonne précision, ce qui est impossible avec l'arc direct. La sensibilité est voisine de celle obtenue avec ce dernier.

Une étincelle de Tesla est superposée au courant de l'arc *b* (Fig. 1) produit par le courant alternatif du secteur; cette étincelle à haute fréquence rétablit le courant entre chaque interruption. Le primaire du transformateur de Tesla Tt est connecté avec le circuit d'une étincelle condensée ordinaire (*Beaudoin*). L'éclateur synchrone du générateur Beaudouin *U* éteint l'étincelle de Tesla 100 fois par seconde, ce qui produit aux bornes *b* un arc à 100 interruptions par seconde. Le montage est voisin de celui proposé par *Rohner*[2].

Conditions opératoires. Spectrographe-Quartz de *Jobin* et *Yvon*, modèle Nouvelle *Zélande*.

Largeur de la fente: 15 microns.

Système optique intermédiaire pour former l'image uniforme de la source sur la fente.

Mode d'excitation: arc intermittent de *Rohner*; intensité: 5 A; tension: 110 V.

Electrodes: barreaux cylindriques de diamètre 5 mm obtenus par le moule spectrographique. La surface d'excitation est plane; elle est limée après chaque passage de l'arc.

Plaques photographiques: Spectroguil rapide 9 × 12.

Enregistrement: temps de pose 30 secondes, sans flambage.

Exploitation des spectres. Les raies utilisées sont Ga 2943,6 Å et Al 2935 Å qui sont d'intensité égale pour 0,0105% Ga dans les conditions précitées.

La différence de noircissement entre les deux raies sert pour le tracé des droites de dosage (D, $\log c$).

Les spectres des étalons furent enregistrés dans ces conditions, chacun 4 ou 5 fois. Les courbes I et II (fig. 2) sont les résultats de mesure sur deux plaques différentes. Elles sont rectilignes, ce qui montre bien que la composition des étalons est exacte en valeur relative.

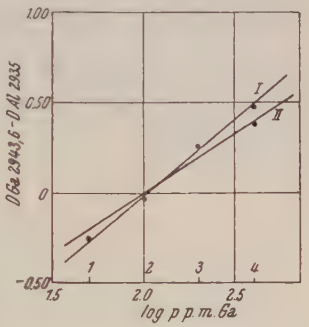


Fig. 2.

Cette méthode de préparation des étalons synthétiques nous paraît d'une application générale; pour les concentrations plus élevées, on homogénéise par un recuit convenable; si l'oxydabilité des métaux est variable, on opère sous vide.

Pour analyser un aluminium, on enregistre les spectres sur la plaque photographique avec ceux des deux étalons, chacun 4 ou 5 fois (étalonnage externe). Une interpolation numérique ou graphique donne la teneur cherchée.

La précision de la méthode (l'écart type en pourcent) fut calculée d'après les méthodes statistiques. Elle est de 1 à 2% pour les teneurs de 0,02% et 0,01% en gallium respectivement.

Contrôle de la méthode. Dans un échantillon d'aluminium, l'impureté gallium fut dosée par la méthode précédente; nous avons trouvé 0,0096% de ce dernier.

Le même métal fut ensuite analysé par la spectrographie des solutions. L'alliage est dissous dans l'acide chlorhydrique, le gallium est extrait à l'état de trichlorure $GaCl_3$ d'après *Swift*[3]; le résidu d'évaporation est repris par 1 ml de solution de chlorure stanneux (à 0,1 mg d'étain par ml). L'étain sert d'étalon de comparaison. La solution obtenue est

spectrographiée sur le charbon. On enregistre en même temps les spectres des solutions-étalons (contenant 5 à 50 γ de gallium par ml et toujours 0,1 mg d'étain par ml). On mesure la différence de densité entre les raies Ga 2943,6 et Sn 3034. Le résultat du dosage était 0,01% (précision 10%).

Enfin, le dosage gravimétrique du gallium dans le même échantillon avec le cupferron, suivant une méthode voisine de celle de *Sherrer*[4] a donné 0,01%.

Ces deux résultats obtenus par des méthodes différentes de la spectrographie directe confirment, en valeur absolue, l'exactitude des étalons utilisés.

Résumé.

L'auteur a préparé des alliages-types à partir d'aluminium et de gallium purs, puis, les a analysés par la méthode de l'arc intermittent comme contrôle. Application à l'analyse d'un échantillon d'aluminium renfermant 0,01% de gallium.

Zusammenfassung.

Es wurden Legierungstypen aus reinem Aluminium und Gallium hergestellt und zur Kontrolle spektralanalytisch mit dem Abreißbogen untersucht. Die Anwendung dieses Verfahrens auf eine Aluminiumprobe mit 0,01% Gallium ergab befriedigende Resultate.

Summary.

The author has prepared standard alloys, starting with aluminum and pure gallium, and then analyzed them by the intermittent arc method as control. Application to the analysis of a sample of aluminum containing 0,01% gallium.

Bibliographie.

[1] *E. Jenckel*, Z. Metallkunde **26**, 249 (1934).
[2] *F. Rohner*, Helv. Chim. Acta **27**, 268 (1944).
[3] *E. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924).
[4] *J. A. Sherrer*, J. Res. Nat. Bur. Standards **15**, 585 (1936).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

G. Kainz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Oktober 1950.)

Erfahrungsgemäß muß bei der Mikro-C-H-Bestimmung dem Bleidioxyd, das zur Entfernung der Stickoxyde dient, besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden: bei Einhaltung gewisser Bedingungen sind aber recht gute Werte erzielbar. Die Beanspruchung des Bleidioxyds ist gering bei Substanzen mit Amino- und Ringstickstoff, die nur wenig Stickoxyde bilden; dagegen tritt bei Substanzen mit Nitro- und Nitrosostickstoff, so vor allem bei Pikraten organischer Basen, eine außergewöhnlich schnelle Erschöpfung der Absorptionsschicht ein.

Ein ideales Absorptionsmittel für Stickoxyde ist metallisches Kupfer*. Seiner Anwendung bei der gravimetrischen C-H-Bestimmung, ins besondere bei Serienanalysen, standen jedoch bisher beträchtliche Schwierigkeiten entgegen**. Zur Mikroanalyse, speziell von Pikraten, habe ich daher eine einfache Apparatur konstruiert und erprobt. Sie ermöglicht Serienbestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff auf

* Kupfer wurde zuerst von *J. Lindner* für die Mikro-C-H-Analyse vorgeschlagen und gelegentlich seiner *maßanalytischen* C-H-Bestimmung verwendet. Neuerlich wurde es auch von *J. Unterzaucher* in seiner hervorragenden Arbeit über die *maßanalytische* C-H-Bestimmung auf der Grundlage der Sauerstoffbestimmung verwendet.

** Eine *gravimetrische* Bestimmung auf dieser Basis ist lediglich von *J. B. Niederl* und *B. Withman* beschrieben worden. Die Substanz wird dabei im Stickstoffstrom verbrannt, um das Kupfer vor Oxydation zu schützen. Dies macht oxydierende Zusätze notwendig, um alle Substanzen quantitativ verbrennen zu können. Da ferner die Absorptionsgefäße mit Stickstoff gefüllt werden, sind entweder besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen oder nach beendeter Analyse die Anwendung eines Aspirators *(Niederl)* notwendig.

gravimetrischem Wege unter Verwendung von metallischem Kupfer zur Reduktion der Stickoxyde.

1. Im Verbrennungsrohr *A* (Abb. 1) erfolgt die Verbrennung der Substanz im Luftstrom und die Reduktion der Stickoxyde durch glühendes Kupfer. Dabei wird allerdings auch dem Luftstrom der Sauerstoff entzogen, so daß die *Pregl*schen Absorptionsgefäße mit Stickstoff gefüllt werden.

2. Nach beendeter Verbrennung ist lediglich eine Nachspülzeit von 5 Min. (bei Bleidioxyd: 20 Min.) notwendig, da die verwendete Rohrfüllung, insbesondere das Kupfer, im Gegensatz zum *hygroskopischen* Bleidioxyd keine verzögerte Ableitung der Verbrennungsprodukte verursacht.

3. Sodann wird der Dreiweghahn *B* umgestellt und der *Luft*strom durch die Zuführungsleitung *C unter Umgehung der Rohrfüllung* durch

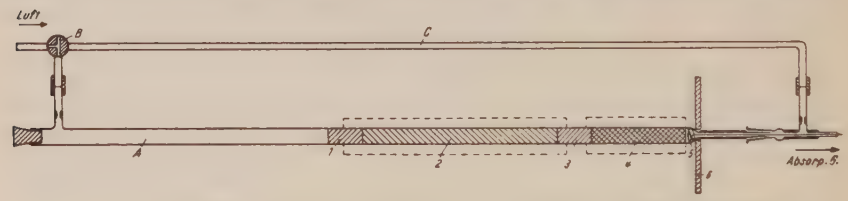


Abb. 1. *1* Ag(Pt)-Wolle, *2* CuO, *3* Ag-Wolle, *4* Cu, *5* Ag-Draht, *6* Wärmeschutzschirm.

den Schnabel des Verbrennungsrohres direkt in die Absorptionsgefäße geleitet. Hiedurch wird die Rohrfüllung sehr geschont und in einfacher Weise in den Absorptionsgefäßen Stickstoff durch Luft ersetzt. Gleichzeitig erfolgt die Überführung des eventuell im Schnabel kondensierten Wassers. Die unter 2 und 3 angeführten Maßnahmen führen nebenbei auch zu einer Verkürzung der Analysenzeit um 10 Min.

4. Die Regenerierung der Kupferschicht war bei dem zuerst verwendeten Präparat (hergestellt durch Reduktion von drahtförmigem Kupferoxyd) nach zirka 10 Analysen, also einer Tagesserie, notwendig. Die nunmehr verwendeten Kupferpräparate mit großer Oberfläche, die sich weitgehend mit Sauerstoff umsetzen, sind weit länger verwendbar. Die Reduktion erfolgt im Rohr selbst, indem durch die Rohrmündung bei kaltem Langbrenner Wasserstoff über die auf 500° erhitzte CuO/Cu-Schicht geleitet wird. Die Reduktion ist in längstens einer Minute beendet. Nach Durchleiten von Luft und Einschalten des Langbrenners ist die Apparatur in 5 bis 10 Min. einsatzbereit, ohne daß wie bei Bleidioxyd eine Blindanalyse erforderlich wäre.

Die anfangs nur zur Analyse von Substanzen mit Nitrostickstoff verwendete Apparatur erwies sich auch *allgemein* für die Analyse organischer Substanzen als sehr geeignet. Sie kann bei stickstofffreien Substanzen

selbst dann noch verwendet werden, wenn die Reduktionsschicht bereits verbraucht ist.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und des Verfahrens wird später in dieser Zeitschrift erfolgen.

Zusammenfassung.

Mittels der beschriebenen Apparatur wird unter Verwendung von metallischem Kupfer zur Entfernung der Stickoxyde in einfacher Weise eine *gravimetrische* Bestimmung von C und H in Serienanalysen ermöglicht. Dadurch, daß Kupfer nicht nur ein ideales Absorptionsmittel für Stickoxyde, sondern auch, im Gegensatz zu Bleidioxyd, nicht hygroskopisch ist, eröffnen sich weitere Vorteile. Nebenbei wird auch eine Verkürzung der Analysendauer und die sofortige Einsatzbereitschaft der Apparatur erreicht.

Summary.

A simple method for the *gravimetric* determination of C and H in series analyses is provided by the apparatus described here, in which metallic copper is used for the elimination of the nitrous oxides. Further advantages accrue from the fact that copper is not only an ideal absorbent for nitrous oxides, but, in contrast to lead oxide, it is not hygroscopic. In addition, the time required for the analysis is shortened and the apparatus is ready for the next run at once.

Résumé.

On montre qu'un dosage *gravimétrique* du carbone et de l'hydrogène, en série, est possible, d'une manière simple, a l'aide de l'appareil décrit, en employant du cuivre métallique pour eliminer les oxydes de l'azote. Le cuivre n'est pas seulement un produit d'absorption idéal, mais aussi, et contrairement au bioxyde de plomb, il n'est pas hygroscopique, ce qui laisse prévoir de nouveaux avantages. Incidemment, on gagne du temps sur la durée de l'analyse et l'appareil peut être mis en route immédiatement.

Buchbesprechungen.

Friedrich Brandstätter: **Chemische Schulversuche.** Zweite, vermehrte Auflage. Herausgegeben von *Leopold Sternhagen*, Dozent an der Universität Wien und am Pädagogischen Institut der Stadt Wien. Mit 284 Abb. und einem Bildnis des Verfassers. XIX, 369 S. Wien: F. Deuticke. 1950. S 80.—, geb. S 90.—.

Sternhagen hat sich mit der Herausgabe dieses Werkes, das auf langjähriger Unterrichtserfahrung eines gewiegten Experimentators basiert, zweifellos ein Verdienst erworben. Wie Ref. aus der Zeit seiner Tätigkeit als Leiter des Lehramtskandidatenpraktikums an der Wiener Universität weiß, sind die beschriebenen Versuche durchwegs erprobt. Das Buch wird dem jungen Chemielehrer bei der experimentellen Durchführung des Chemieunterrichtes wertvolle Dienste leisten. Dies um so mehr, als nach dem leitenden Grundprinzip *Brandstätters* auf die Übersicht erschwerendes Beiwerk und auf komplizierte, kostspielige Apparaturen auch in der zweiten Auflage verzichtet wurde. Auch aus Gründen der Pietät wurden die in der ersten Auflage gewählten Versuchsanordnungen völlig beibehalten. Neu hinzugekommen sind nur einige wenig bekannte, zum Teil überhaupt noch nicht veröffentlichte Originalversuche oder von *Brandstätter* stammende Versuchsanordnungen sowie Einiges aus dem „Leitfaden für die chemisch-praktischen Übungen" von *Sternhagen* (Wien, Franz Deuticke, 1946).

So sehr es zu begrüßen ist, daß *Brandstätters* experimentelles Werk unverändert übernommen wurde, möchte Ref. dieses Vorgehen hinsichtlich des Textes doch für etwas bedenklich halten. Vor allem bezüglich der Nomenklatur wäre dringendst zu wünschen, daß gerade in einem solchen Werk die von der „Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie" der „Internationalen Union für Chemie" herausgegebenen „Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen" [Ber. dtsch. chem. Ges. **73** A, 53 (1940)] befolgt würden. Es geht z. B. nicht an, N_2O_4 als Stickstoffperoxyd zu bezeichnen (S. 46).

Auch bei der Interpretation der gebrachten Versuche wäre die Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Forschung angezeigt. So wird z. B. die Überchromsäurereaktion des Wasserstoffperoxyds nach dem Stande von 1922 formuliert. Inzwischen haben aber *Schwarz* und *Giese* [Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 871 (1932)] nachgewiesen, daß die Überchromsäure wasserstofffrei und wie folgt zu formulieren ist: . Solche Versehen, wie auch das auf S. 341 (o-Nitromilchsäureketon statt o-Nitro*phenyl*milchsäureketon) werden sich bei einer neuen Auflage leicht beheben lassen.

Sehr zu begrüßen ist der instruktive Abschnitt über die Flamme.

Der Abschnitt „Maßanalyse", S. 133, ist jedoch einer gründlichen Überarbeitung bedürftig. Sicherlich ist kristallisierte Oxalsäure eine seit langem bekannte Urtitersubstanz, doch sind, um tatsächlich formelreine $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ zu erhalten, beim Umkristallisieren bestimmte Bedingungen einzuhalten, die unbedingt anzugeben wären. Völlig abwegig ist die Berechnung des Molgewichtes mit angenäherten Atomgewichten: $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ hat das Molekulargewicht 126,069 und nicht 126! Auch die Berechnung des Prozentgehaltes einer Natronlauge ist unrichtig; die Anzahl Gramm gelöster Substanz in 100 ml Lösung kann doch nicht als Prozentgehalt angegeben werden. Außerdem wäre es nach Ansicht des Ref. vom didaktischen Standpunkt aus richtiger, die Normalität der Natronlauge zu berechnen, da ja diesem Wert bei stöchiometrischen Berechnungen eine erhöhte Bedeutung zukommt.

Der Versuch der Verflüssigung des Schwefeldioxyds ließe sich mühelos zu einer einprägsamen Demonstration des *Leidenfrost*schen Phänomens auswerten, am sinnfälligsten allerdings unter Anwendung einer Platinschale.

Erfreulicherweise sind viele Versuche zur organischen Chemie aufgenommen. Allerdings ist hier besonderer Wert auf die Vermeidung von Unfällen zu legen und daher muß auch bei der Ätherdarstellung (Abb. 259, S. 294) statt des durch Eiswasser gekühlten offenen Kolbens eine Saugflasche oder ähnliches mit entsprechender Ableitung als Vorlage verwendet werden.

Bei den Reaktionen der Bernsteinsäure (S. 309) könnte leicht auf die bemerkenswerte Eigenschaft derselben, sich aus konz. Salpetersäure umkristallisieren zu lassen, hingewiesen werden. Die so gereinigte und dann nochmals aus Wasser umkristallisierte Säure stellt eine vorzügliche Urtitersubstanz für die Alkalimetrie dar, zumal sie wasserfrei kristallisiert und ihre Reinheit leicht durch den Schmelzpunkt zu überprüfen ist.

Die Bezeichnung von Benzol als „gesättigter" Kohlenwasserstoff (S. 332) ist wohl etwas gewagt.

Bei den Reaktionen des Benzaldehyds fehlt jeglicher Hinweis auf die charakteristische *Cannizzaro*-Reaktion, die auch aus didaktischen Gründen unbedingt zu erwähnen ist.

Die Abbildungen sind nach Ansicht des Ref. einer gründlichen Revision bedürftig, und zwar besonders im Sinne einer mehr schematischen Darstellung. Ein mustergültiges Vorbild liegt in *H. Rheinboldt*, „Chemische Unterrichtsversuche" vor, auf das nachdrücklichst verwiesen wird.

Aber auch, wenn eine Neuzeichnung der Abbildungen aus technischen Gründen bei einer Neuauflage nicht möglich sein sollte, müßten einige Abbildungen durch neue ersetzt werden. Dies gilt besonders für Abb. 55, die sich seit Dezennien in fast allen Lehr- und Experimentierbüchern wiederfindet, obwohl sie prinzipiell falsch ist. Die Abb. 142, 143 und 144 sind geradezu als Musterbeispiele zu werten, wie man eine Apparatur *nicht* aufbauen darf, besonders wenn man im Text die berechtigte Forderung nach kurzen Schlauchverbindungen stellt. Die Abbildungen zur organischen Elementaranalyse haben wohl nur noch historischen Wert.

Die Verwendung des Buches wird durch ein ausführliches Sachregister erleichtert. Hingegen fehlt jeglicher Hinweis auf Verhütung von Unfällen und demgemäß auch Anweisungen zur ersten Hilfe, die in keinem Experimentierbuch fehlen sollten.

Trotz dieser Mängel ist das Werk als Grundlage für einen gedeihlichen Experimentalunterricht hoch einzuschätzen und seine Anschaffung für jeden,

der Experimentalchemie vorzutragen hat, unbedingt zu empfehlen. Ref. ist überzeugt, daß eine allgemeine Benützung des Werkes die österreichische Mittelschule sehr bald wieder auf ihr seinerzeit anerkannt hohes Niveau zurückführen würde, an dessen Erreichung ja *Brandstätter* in methodischer und didaktischer Hinsicht maßgeblich beteiligt war.

Wilhelm Prodinger-Wien.

W. Seith und *K. Ruthardt*: **Chemische Spektralanalyse.** Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium. 4., verbesserte Auflage, „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis". Begründet von *E. Zintl* †, herausgegeben von *R. Brill*: Band I mit 106 Textabb. u. 1 Tafel, VII, 173 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1949. DM 16,50.

Daß der „Seith-Ruthardt" innerhalb von etwas mehr als zehn nicht gerade leichten Jahren eine 4. Auflage erreicht hat, bringt seine Wertschätzung besser zum Ausdruck als es je ein Referent mit Worten vermag. In der bewährten Art werden nach einem die Grundlagen der Spektralanalyse behandelnden Kapitel an Hand von 29 Aufgaben die wichtigsten Grundbegriffe der qualitativen und quantitativen Emissionsspektralanalyse sowohl von Legierungen als auch von festen nichtmetallischen Proben bzw. von Lösungen, dem Stande unseres gegenwärtigen Wissens entsprechend, praktisch vorgeführt. Am Schlusse wird in zwei Aufgaben kurz die Absorptionsspektralanalyse von Lösungen und von Gasen gebracht, um anzudeuten, daß sich auch mit dieser Arbeitsrichtung wesentliche analytische Erfolge erzielen lassen.

Zu erwähnen sind noch die dem Buche angeschlossene Zusammenstellung der einschlägigen Fachbücher, wobei die fremdsprachigen Neuerscheinungen berücksichtigt wurden, eine Tabelle der Subtraktionslogarithmen zur Berechnung der Seideltransformation und zur Berücksichtigung der Untergrundschwärzung, und schließlich ein Verzeichnis der wichtigsten Fachausdrücke in Deutsch, Französisch und Englisch, wodurch das Lesen der auf dem Gebiete der Spektralanalyse so wichtigen fremdsprachigen Literatur wesentlich erleichtert wird.

Das Büchlein ist in seiner Art für jeden, der sich mit Spektralanalyse befaßt, sei es als Lehrer oder als Schüler, sei es im Betrieb, eines der besten der deutschen Fachliteratur und sollte in jedem analytischen Laboratorium zu finden sein.

F. X. Mayer-Wien.

J. Timmermans: **Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds.** 700 S. New York—Amsterdam—London—Brussels: Elsevier Publishing Company, Inc. 1950. $ 12.50.

Die in dem vorliegenden Werk enthaltenen Konstanten kann man als die vollständigsten und zuverlässigsten betrachten, die nach unserem heutigen Wissen möglich sind. Dafür bürgt schon die Person des Autors. Er stützt sich auf die 25-jährige Untersuchungstätigkeit des von ihm geleiteten Bureau of Physico-Chemical Standards und auf eine systematische, kritische Berücksichtigung der Literatur bis zum Januar 1950.

Die Substanzen sind nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren funktionellen Gruppen geordnet. Zuerst die gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, dann die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Polymethylene, anschließend die Halogenderivate in derselben Reihenfolge, die Sauerstoffderivate (Alkohole und Äther, Aldehyde und Ketone,

Säuren und Ester), die Stickstoffverbindungen (Amine, Nitrile, Nitroderivate, Amide usw.), gemischte Stoffe (Oxyhalogenverbindungen, Nitrohalogene usw.) und endlich Schwefel- und Phosphorverbindungen.

Bei jeder Verbindung sind alle physikalisch-chemischen Konstanten in Tabellenform angegeben, die eine Gewähr für größtmögliche Genauigkeit bieten. Unzuverlässige und unsichere Werte wurden nicht aufgenommen. Die bei der kritischen Auswahl maßgebenden Grundsätze sind in der Einleitung besprochen. Bei den einzelnen Verbindungen finden sich allgemeine Angaben über die Reinigungsmethoden, die Kriterien der Reinheit und Literatur. In Tabellenform sind nach Möglichkeit jeweils folgende Konstanten zusammengestellt: Siedepunkt, Sättigungspunkt, Dampfdruck, kritische Temperatur und Druck, kritischer Lösungspunkt, Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Viskosität, Oberflächenspannung, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, spezifische Drehung, magnetische Suszeptibilität und spezifische Wärme.

Eine reichhaltige Bibliographie sowie ein Formel- und ein Sachverzeichnis beschließen das Buch.

Wer immer physikalisch-chemische Konstanten organischer Verbindungen benützt, wird das Erscheinen dieses unvergleichlichen Standardwerkes dankbar begrüßen und die Hoffnung hegen, daß dem vorliegenden bald weitere Bände folgen. *L. Kofler*-Innsbruck.

L. Zechmeister: **Progress in Chromatography 1938—1947.** Mit 23 Abb., XVIII, 368 S. London: Chapman & Hall Ltd. 1950. Geb. 45/- net.

Ein längst fälliges Buch aus berufenster Feder! Schon die lange Liste von etwa 1400 Literaturzitaten, die der Verfasser ausdrücklich nicht als vollständig bezeichnet, ist ein Hinweis auf die revolutionäre Entwicklung, die die Chromatographie in dem bearbeiteten Dezennium genommen hat. Der durch die grundlegenden Arbeiten von *Tswett* gepflanzte, durch den Verfasser in seinem ersten Wachstum sorgsam gehegte Baum hat in dieser Zeit starke und tragfähige Äste getrieben und reichste Frucht getragen. Die ursprünglich zur Trennung natürlicher Pigmente geschaffene Methodik (daher die Bezeichnung „Chromatographie") ist heute ein unentbehrliches Hilfsmittel zur analytischen Bearbeitung organischer oder anorganischer Stoffgemische, dessen Anwendung als fraktionierte Adsorption noch zu eindeutigen Erfolgen führt, wenn andere analytische Verfahren gar nicht mehr in Betracht kommen. Insbesondere konnte die Chromatographie ihre Triumphe feiern, wenn es sich um die Anreicherung und Trennung geringster Substanzmengen aus komplexen Gemischen oder um die reinliche Scheidung chemisch und physikalisch ähnlicher Stoffe oder aber um die Kombination beider Problemstellungen handelte.

Zur Charakterisierung der erzielten Fortschritte möge der Hinweis auf eine Reihe besonders markanter Punkte genügen: Trennung von Stereoisomeren durch Adsorption, Kombination von Chromatographie und Elektrophorese, Papierchromatographie in zweidimensionaler Richtung, Adsorptionsanalyse nach *Tiselius-Claesson*.

Wir müssen dem Verfasser beipflichten, der es für zweckmäßiger hielt, statt einer Neuauflage seiner ursprünglichen Monographie einen Fortschrittsbericht herauszugeben, der es erlaubt, viel eingehender das wesentlich Neue der Vielfalt der Literatur zu entnehmen. Dem Leser ist hiermit zweifellos mehr gedient. Besonders der „Spezielle Teil" konnte so zu einer imponierenden

Zwischenbilanz über die bisher erzielten Erfolge ausgebaut werden. Es ist nicht möglich, im Rahmen einer kurzen Besprechung auch nur eine Aufzählung zu bieten. Von den bekanntesten chromatographischen und adsorptionsanalytischen Problemlösungen sollen nur die Trennungen auf dem Gebiet der Carotinoide, der Eiweißhydrolysate, der Alkaloide, der anorganischen Ionen als Beispiele erwähnt werden, ohne hierbei auf die für den Analytiker der Praxis so wichtige Chromatographie synthetischer Farbstoffe oder auf ihre Anwendung bei der Untersuchung etwa der Kohlenwasserstoffgemische des Erdöls zu vergessen.

Die Einzeldarstellungen des speziellen Teiles geben dem Verfasser Gelegenheit, nicht nur den Erfolg zu vermerken, sondern, auf das jeweils gewählte Verfahren eingehend, Einzelheiten mitzuteilen, die eine fruchtbare Anwendung auf ähnlich gelagerte Fälle in Forschung und Praxis ermöglichen. So zeigt sich deutlich, daß die Chromatographie nicht nur in außerordentlichem Ausmaß befruchtend auf verschiedenste chemische Forschungsrichtungen gewirkt hat, sondern auch — ein typisches Beispiel wechselseitiger Abhängigkeit differenter Spezialgebiete — vielfach durch Kombination mit anderen Verfahren wesentlich an universellem Wert gewonnen hat.

M. K. Zacherl-Wien.

Im *Dechema-Erfahrungsaustausch* ist ein neues Thema angeschnitten worden. Auf 69 Blättern hat Professor Dr.-Ing. *K. Thormann* unter dem Titel „*Laboratoriumsdestillationsapparate*" alles Wissenswerte über Destillieren und Rektifizieren im Laboratorium zusammengetragen. Diese Folge des Dechema-Erfahrungsaustausches erörtert — nachdem einleitend Grundbegriffe und Formelzeichen festgelegt sind — eingehend die verschiedenen zur Verwendung kommenden Destillations- und Rektifizierungsapparate, und zwar unterteilt in solche ohne und solche mit Kolonne.

Einen äußerst wertvollen Beitrag bildet der Abschnitt „Richtlinien für das Arbeiten mit Kolonnen-Apparaten", in welchem auch Prüfung und Festlegung der Kennzahlen von Kolonnen behandelt werden. Normen- und Schriftenverzeichnis schließen die Blattfolge einstweilen ab.

Dieser Beitrag zeigt erneut, wie zweckmäßig es ist, die Grundlagen der Labor- und Betriebstechnik zu erörtern. Jeder, zumal wenn er mit dem Fachgebiet nur am Rande in Berührung kommt, erkennt unmittelbar, bis zu welchem Punkt er sich auf allgemeine Grundlagen stützen kann und wo seine speziellen Aufgaben beginnen. So führt auch diese Folge zu dem alten Ziel des Dechema-Erfahrungsaustausches: Doppelarbeit vermeiden durch Bereitstellen der Grundlagen.

Berichtigung.

In der Arbeit „Gravimétrie automatique en chimie minérale" von *C. Duval* (Mikrochemie **35**, 242 (1950)) soll es auf S. 251, Zeile 18 bis 25 von oben, richtig heißen: C'est avec ce palier que j'ai réalisé le premier dosage automatique dont le principe est indiqué plus bas. La dissociation bien connue du carbonate de calcium s'amorce alors; elle est terminée dans les conditions de notre mode de chauffage, c'est-à-dire, en creuset ouvert et avec libre évacuation de gaz carbonique, vers 840°.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation	
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie	
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry	
J. Physiol.	Journal of Physiology	
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie	
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry	
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte	
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift	

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.